

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-501927

(P2004-501927A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 9/145	C07F 9/145	4H006
C07C 45/50	C07C 45/50	4H039
C07C 47/02	C07C 47/02	4H050
C07F 15/00	C07F 15/00 A	
C07F 15/06	C07F 15/00 B	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁) 最終頁に続く		

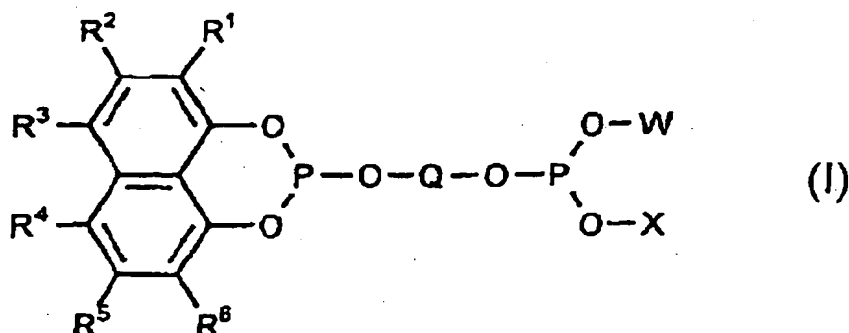
(21) 出願番号	特願2002-505792 (P2002-505792)	(71) 出願人	398054432
(86) (22) 出願日	平成13年6月20日 (2001.6.20)		オクセノ オレフィンヒュミー ゲゼルシ
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月26日 (2002.12.26)		ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/006968		ツング
(87) 国際公開番号	W02002/000670		OXENO Olefinchemie
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		GmbH
(31) 優先権主張番号	100 31 493.7		ドイツ連邦共和国 マール パウルーバウ
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)		マン-シュトラ-セ 1
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ビスホスフィット化合物、その金属錯体およびオレフィンのヒドロホルミル化における該化合物および錯体の使用

(57) 【要約】

本発明は、一般式 (I)

【化1】



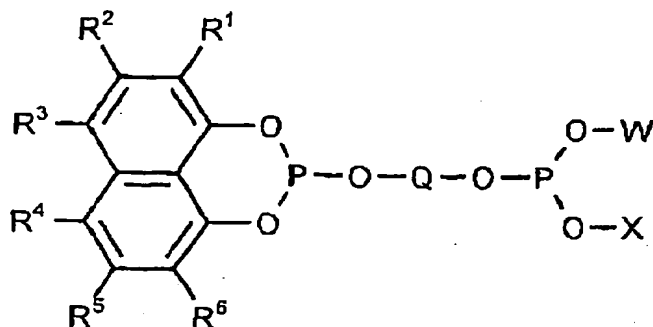
【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 = H、1~50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^7$ 、 $-SO_2R^7$ 、 $-SOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^7$ 、 R^8 、 NR^7R^8 、 $N=R^7R^8$ 、 NH_2 、その際、 $R^1 \sim R^6$ は、同じか、または異なる

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



I

10

【式中、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^7$ 、 $-SO_2R^7$ 、 $-SOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^7R^8$ 、 NR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、 NH_2 、その際、 $R^1 \sim R^6$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

$R^7, R^8 = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、その際、これらは同じか、または異なった意味を有しており、

M=アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

Q=1～50個の炭素原子を有する、二価の脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、

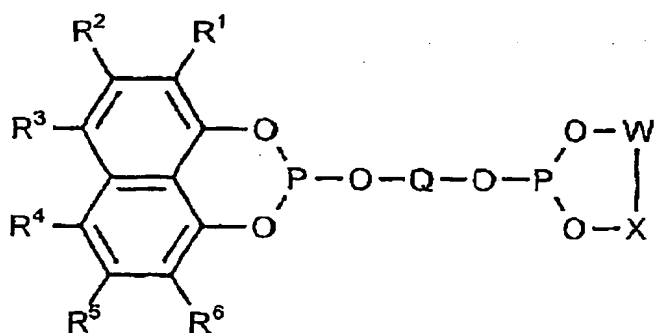
W、X=1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、これらは同じか、または異なっているか、または相互に共有結合していてもよい】のビスホスフィット。

30

【請求項 2】

WおよびXが、式 I I

【化 2】



II

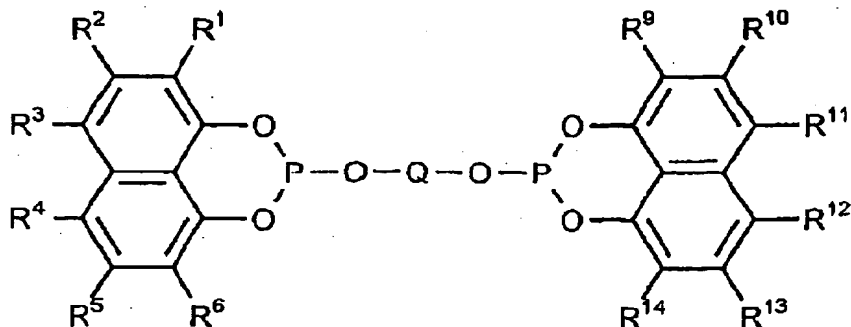
40

により記載される共有結合を有する、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基であり、かつ $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ およびQは請求項1記載の意味を有する、請求項1記載のビスホスフィット。

【請求項 3】

WおよびXが、式 I I I

【化 3】



III

10

により記載される共有結合を有する、1～50個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基であり、その際、 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、 $F, Cl, Br, I, -OR^{15}, -COR^{15}, -CO_2R^{15}, -CO_2M, -SR^{15}, -SO_2R^{15}, -SOR^{15}, -SO_3R^{15}, -SO_3M, -SO_2NR^{15}R^{16}, NR^{15}R^{16}, N=CR^{15}R^{16}, NH_2$ 、その際、 $R^9 \sim R^{14}$ は、同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

$R^{15}, R^{16} = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、その際、これらは同じか、または異なった意味を有し、

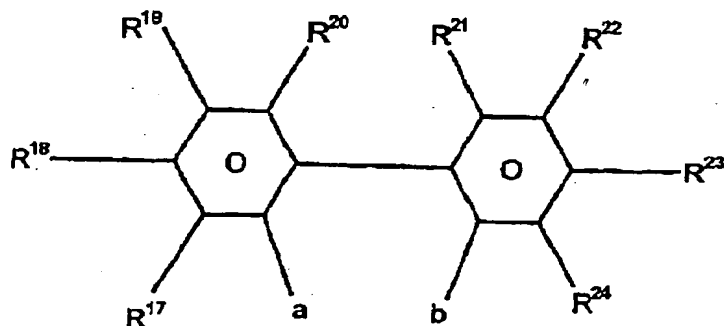
$M = \text{アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、および}$

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ および Q は請求項1記載の意味を有する、請求項1記載のビスホスフィット。

【請求項4】

Q が、式IV

【化 4】



(IV)

30

【式中、

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、 $F, Cl, Br, I, -OR^{25}, -COR^{25}, -CO_2R^{25}, -CO_2M, -SR^{25}, -SO_2R^{25}, -SOR^{25}, -SO_3R^{25}, -SO_3M, -SO_2NR^{25}R^{26}, NR^{25}R^{26}, N=CR^{25}R^{26}, NH_2$ 、その際、 $R^{17} \sim R^{24}$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

40

$R^{25}, R^{26} = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、

50

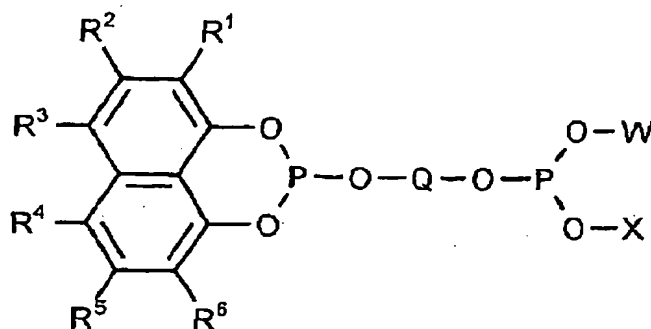
M＝アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

その際、位置のあおよびは結合点として使用される」により記載される炭化水素基である、請求項1から3までのいずれか1項記載のビスホスフィット。

【請求項5】

元素の周期系の第4、5、6、7もしくは8副族の金属および式I

【化5】



10

【式中、

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^7$ 、 $-SO_2R^7$ 、 $-SOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^7R^8$ 、 NR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、 NH_2 、その際、 $R^1 \sim R^6$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

$R^7, R^8 = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、その際、これらは同じか、または異なった意味を有しており、

M＝アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

Q＝1～50個の炭素原子を有する二価の脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、

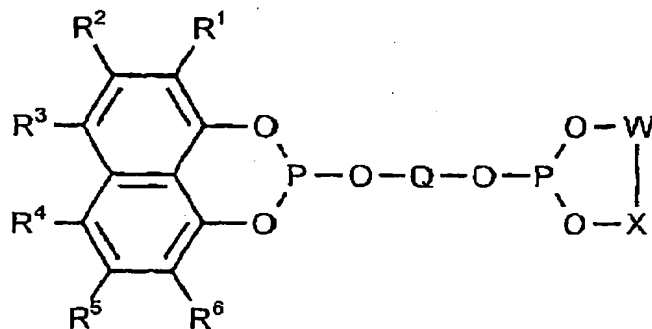
30

W、X＝1～50個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、これらは同じか、または異なっているか、または相互に共有結合していてもよい】のビスホスフィット1種もしくは数種を含有するビスホスフィット金属錯体。

【請求項6】

WおよびXが、式II

【化6】



40

により記載される共有結合を有する、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基であり、かつ $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ およびQは請求項1記載の意味を有す

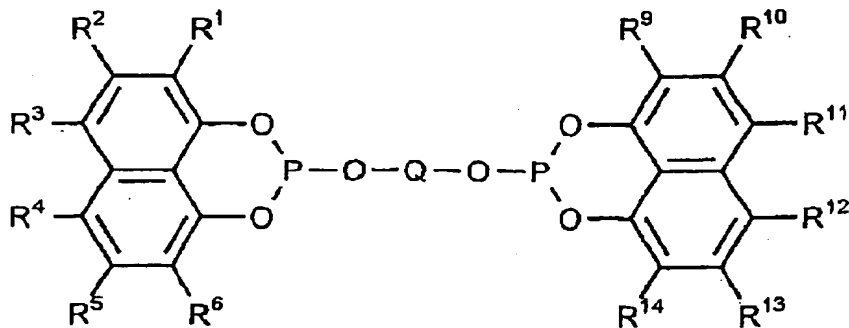
50

る、請求項5記載のビスホスフィット金属錯体。

【請求項7】

WおよびXが、式III

【化7】



III

10

により記載される共有結合を有する、1～50個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基であり、その際、 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^{15}$ 、 $-COR^{15}$ 、 $-CO_2R^{15}$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^{15}$ 、 $-SO_2R^{15}$ 、 $-SOR^{15}$ 、 $-SO_3R^{15}$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^{15}R^{16}$ 、 $NR^{15}R^{16}$ 、 $N=CR^{15}R^{16}$ 、 NH_2 、その際、 $R^9 \sim R^{14}$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

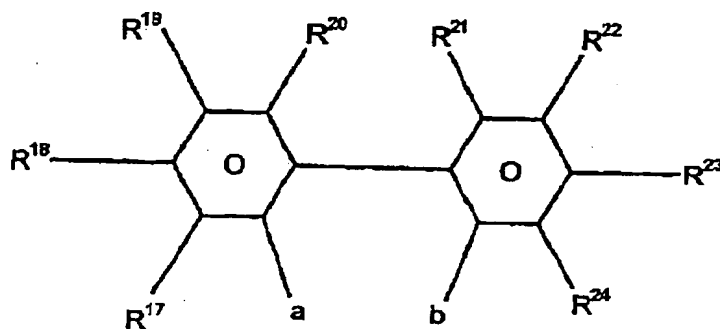
$R^{15}, R^{16} = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、その際、これらは同じか、または異なった意味を有しており、 M =アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、および

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ および Q は請求項1記載の意味を有する、請求項5記載のビスホスフィット金属錯体。

【請求項8】

Q が、式IV

【化8】



(IV)

40

【式中、

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$ 、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^{25}$ 、 $-COR^{25}$ 、 $-CO_2R^{25}$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^{25}$ 、 $-SO_2R^{25}$ 、 $-SOR^{25}$ 、 $-SO_3R^{25}$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^{25}R^{26}$ 、 $NR^{25}R^{26}$ 、 $N=CR^{25}R^{26}$ 、 NH_2 、その際、 $R^{17} \sim R^{24}$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互

50

に共有結合していてもよく、

R^{25} 、 $R^{26} = H$ 、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、

M=アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

その際、位置aおよびbは結合点として使用される]により記載される炭化水素基である、請求項5から7までのいずれか1項記載のビスホスフィット金属錯体。

【請求項9】

金属としてロジウム、白金、コバルトまたはルテニウムを使用する、請求項5から8までのいずれか1項記載のビスホスフィット金属錯体。

【請求項10】

オレフィンのヒドロホルミル化のための方法における、請求項1から4までのいずれか1項記載のビスホスフィットの使用。

【請求項11】

オレフィンのヒドロホルミル化のための方法における、請求項5から9までのいずれか1項記載のビスホスフィット金属錯体の使用。

【請求項12】

別のリン含有リガンドの存在下でのオレフィンのヒドロホルミル化のための方法における、請求項1から4までのいずれか1項記載のビスホスフィットの使用。

【請求項13】

別のリン含有リガンドの存在下でのオレフィンのヒドロホルミル化のための方法における、請求項5から9までのいずれか1項記載のビスホスフィット金属錯体の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はビスホスフィットおよびその金属錯体、その製造および触媒反応におけるリガンドとしてのビスホスフィットの使用に関する。

【0002】

触媒の存在下でのオレフィン化合物、一酸化炭素および水素の間の、炭素原子のより多いアルデヒドへの反応は、ヒドロホルミル化（オキシ化）として公知である。この反応で触媒としてしばしば元素の周期系のVIII族の遷移金属の化合物、特にロジウムおよびコバルト化合物が使用される。ロジウム化合物を用いたヒドロホルミル化により通常、コバルトによる触媒作用と比較してより高い選択率という利点が生じ、ひいては多くの場合、より経済的である。ロジウムにより触媒されるヒドロホルミル化の場合、たいてい、ロジウムと、リガンドとして有利には三価のリン化合物とからなる錯体を使用する。公知のリガンドはたとえばホスフィン、ホスフィットおよびホスホニットのクラスからの化合物である。オレフィンのヒドロホルミル化の技術水準に関する良好な概要はたとえばB. C. ORNILLIS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", 第1&2巻, VHC, Weinheim, New York, 1996に見られる。

【0003】

それぞれの触媒系（コバルトまたはロジウム）はその特有の利点を有する。従って使用物質および目的生成物に応じて、以下の例が示すような異なった触媒系を使用する。ロジウムおよびトリフェニルホスフィンを用いて作業する場合、比較的低い圧力で α -オレフィンをヒドロホルミル化することができる。リン含有リガンドとして通常、トリフェニルホスフィンを過剰で使用し、その際、反応の選択率を商業的に所望される n -アルデヒド製品にまで高めるために、高いリガンド/ロジウム比が必要とされる。

【0004】

特許US4694109およびUS4879416は、ビスホスフィンリガンドおよび低い合成ガス圧でのオレフィンのヒドロホルミル化におけるその使用を記載している。特にプロペンのヒドロホルミル化の場合、このタイプのリガンドを用いて高い活性および高い

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【 0 0 0 6 】

10

【 0 0 0 7 】

20

【 0 0 0 8 】

30

【 0 0 0 9 】

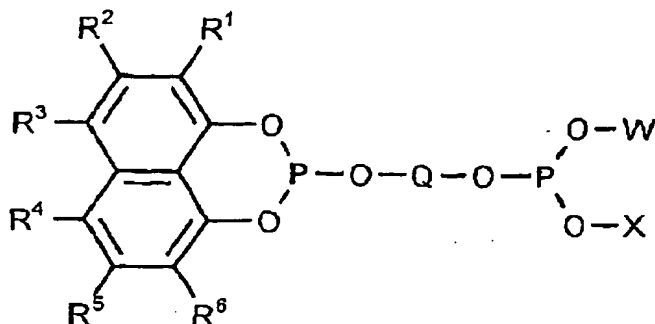
前記のビスホスフィットはロジウムとドロホルミル化触媒のための極めて良好な錯体リガンドであるにもかかわらず、その効果および加水分解安定性をさらに改善することが有望される。

【 0 0 1 0 】

— 船 構 造 —

【 0 0 1 1 】

【化 9】



【 0 0 1 2 】

50

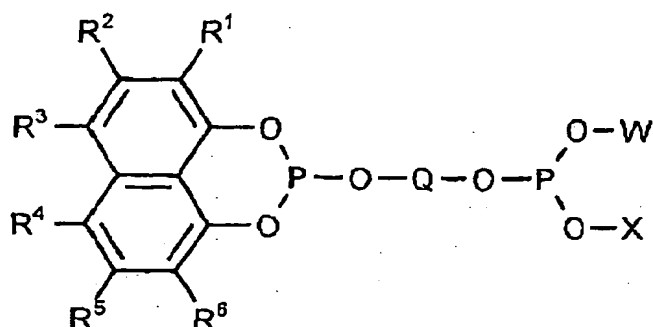
用による反応の際に適切であることが判明した。

【 0 0 1 3 】

従って本発明の対象は一般式 I

【 0 0 1 4 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 1 5 】

【 式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 = H、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^7$ 、 $-SO_2R^7$ 、 $-SOR^7$ 、 $-SO_3R^7$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^7R^8$ 、 NR^7R^8 、 $N=CR^7R^8$ 、 NH_2 、その際、 $R^1 \sim R^6$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

R^7 、 R^8 = H、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、その際、これらは同じか、または異なった意味を有しており、

M = アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

Q = 1～50個の炭素原子を有する、二価の脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、

W、X = 1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、これらは同じか、または異なっているか、または相互に共有結合していてもよい】のビスホスフィットである。

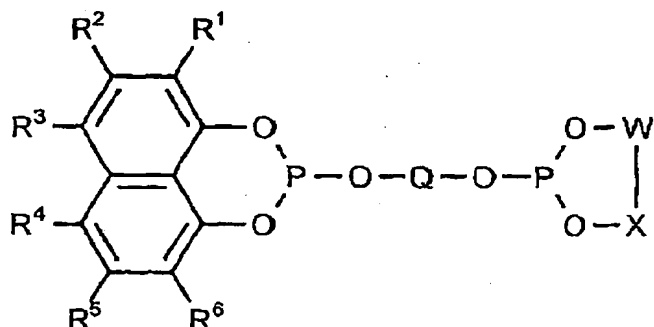
30

【 0 0 1 6 】

本発明によるビスホスフィットの特実な実施態様は式 II および III

【 0 0 1 7 】

【 化 1 1 】



40

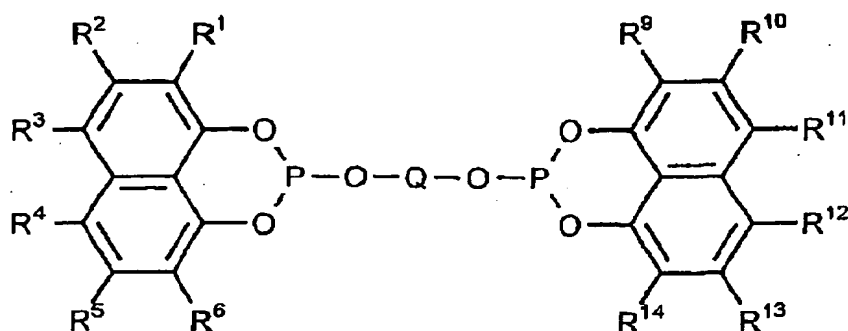
【 0 0 1 8 】

および

【 0 0 1 9 】

【 化 1 2 】

50



III

10

【0020】

【式中、WおよびXは1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基を表し、XおよびWは同じか、または異なるか、または相互に共有結合していてもよく、かつR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびQは、前記の意味を有する】のビスホスフィットに関する。

【0021】

R⁷、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ = H、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族、脂肪族－芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、-OR¹⁵、-COR¹⁵、-CO₂R¹⁵、-CO₂M、-SR¹⁵、-SO₂R¹⁵、-SOR¹⁵、-SO₃R¹⁵、-SO₃M、-SO₂NR¹⁵R¹⁶、NR¹⁵R¹⁶、N=CR¹⁵R¹⁶、NH₂、その際、R⁹～R¹⁴は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよい。

20

【0022】

Mはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたはホスホニウムイオンを表す。

【0023】

R¹⁵およびR¹⁶は同じか、または異なっているとしてもよく、かつそのつどH、1～25個の炭素原子を有する、置換された、もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を表し、その際、これらは同じか、または異なったものを表す。

30

【0024】

Qのための例は二価の炭化水素基であり、これは脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、ヘテロ環式、脂肪族－ヘテロ環式、芳香族もしくは脂肪族－芳香族であってもよい。場合により存在する環構造は自体、上記の炭化水素基により置換されていてもよい。開鎖状の構造要素では1つもしくは複数のメチレン基が酸素および／または硫黄および／またはNR⁷および／またはNHにより、および／または1つもしくは複数のCH基は窒素により代えられていてもよい。

【0025】

有利にはQは芳香族基を有している二価の基を表す。Qはたとえばフェニレン基、ナフチル基、二価のビスアリーレン基またはジフェニルエーテルの二価の基であってもよい。さらにQは一般構造-A₁-X-A₂-を有していてもよい。ここでA₁は単環もしくは多環の二価の芳香族基を表す。Xは直接結合または場合により置換されたメチレン基-CR⁷R⁸-を表し、その際、R⁷およびR⁸は水素および／または1～25個の炭素原子を有する脂肪族および／または芳香族基を表し、かつさらにヘテロ原子を有していてもよい。さらに基R⁷およびR⁸は結合して1つもしくは複数の環を形成する、つまり共有結合を有していてもよい。

40

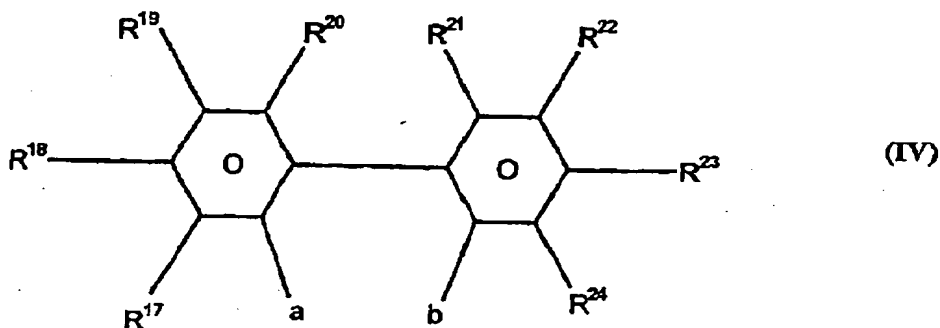
【0026】

一般式I、IIおよびIIIにより記載されるビスホスフィットから、基Qが一般式IV

50

【0027】

【化13】



10

【0028】

【式中、

R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} = H、1～50個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、F、Cl、Br、I、 $-OR^{25}$ 、 $-COR^{25}$ 、 $-CO_2R^{25}$ 、 $-CO_2M$ 、 $-SR^{25}$ 、 $-SO_2R^{25}$ 、 $-SOR^{25}$ 、 $-SO_3R^{25}$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2NR^{25}R^{26}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $N=CR^{25}R^{26}$ 、 NH_2 、その際、 $R^{17} \sim R^{24}$ は同じか、または異なった意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、

20

R^{25} 、 R^{26} = H、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、

M = アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、

その際、位置 a および b は、式 I、II および III の化合物における構造要素 O-Q-O 中のこの置換基の結合点として表す] の炭化水素基（ビスアリーレン基）を表すものが特に有利である。

【0029】

30

W および X のための例は脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族もしくは脂肪族-芳香族であってもよい炭化水素基である。基中に存在する環構造は自体、前記の炭化水素基により置換されていてもよい。開鎖状の構造要素中で1つもしくは複数のメチレン基は酸素および/または硫黄および/または NR^7 および/または NH により代えられていてもよく、および/または1つもしくは複数の CH 基は窒素により代えられていてもよい。

【0030】

本発明の対象は、元素の周期系の第4、5、6、7もしくは8副族の金属および式 I、II または III の1つもしくは複数のビスホスフィットを含有するビスホスフィット金属錯体でもある。これらのビスホスフィットの置換基 ($R^1 \sim R^{24}$ 、Q、X、W) はすでに記載したものを表す。

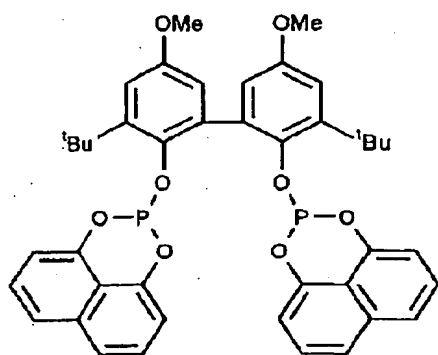
40

【0031】

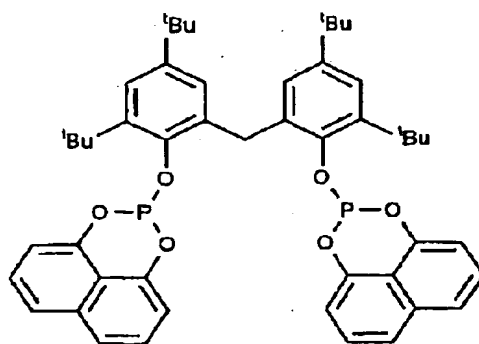
以下に本発明の範囲での一般式 I、II、III のリガンドの代表的な例を記載するが、これによって本発明の保護範囲を限定するものではない。

【0032】

【化14】

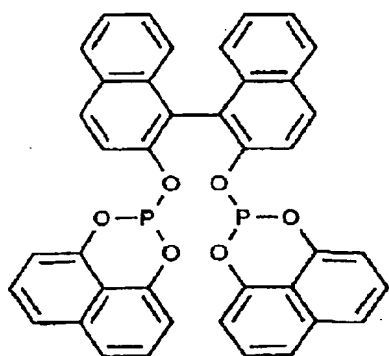


1a

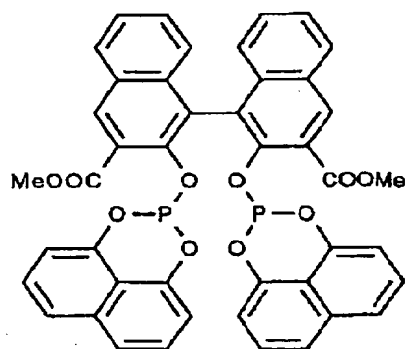


1b

10



1c

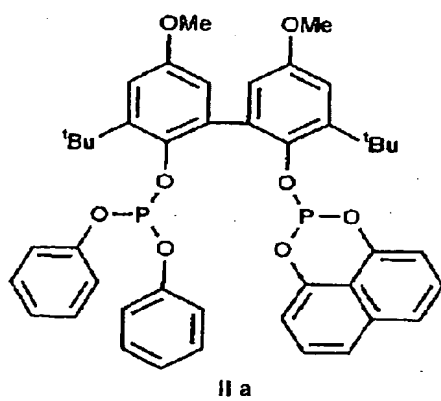
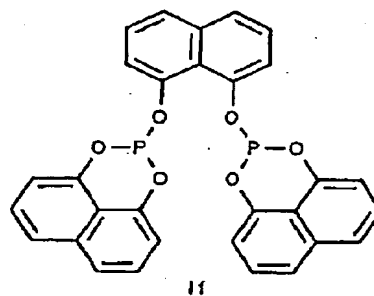
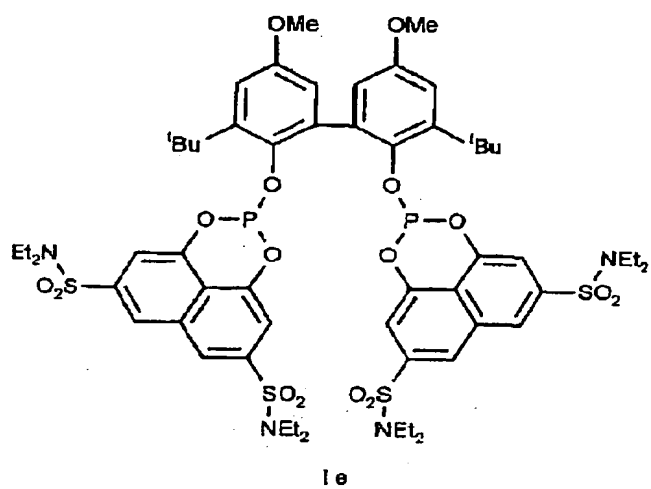


1d

20

【 0 0 3 3 】

【 化 1 5 】

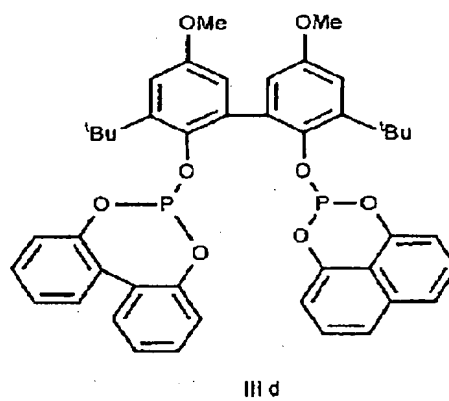
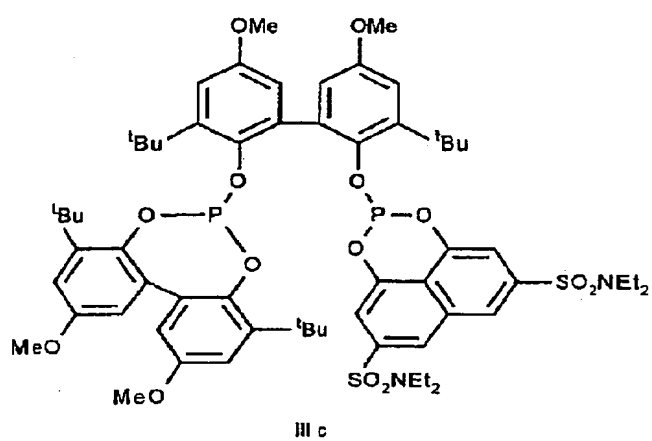
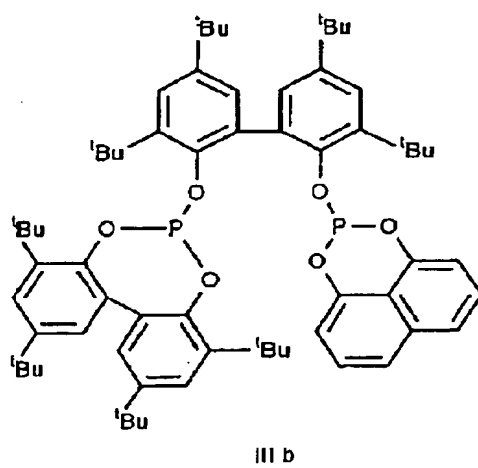
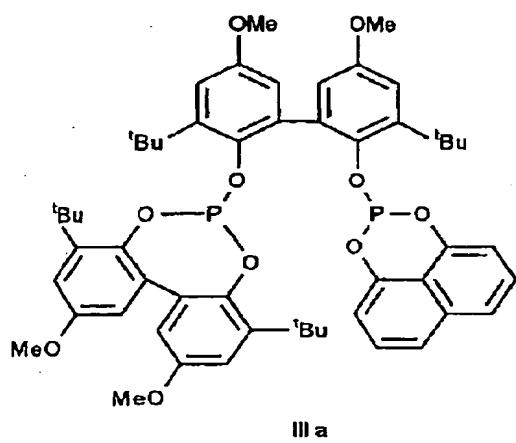


【 0 0 3 4 】
【 化 1 6 】

10

20

30



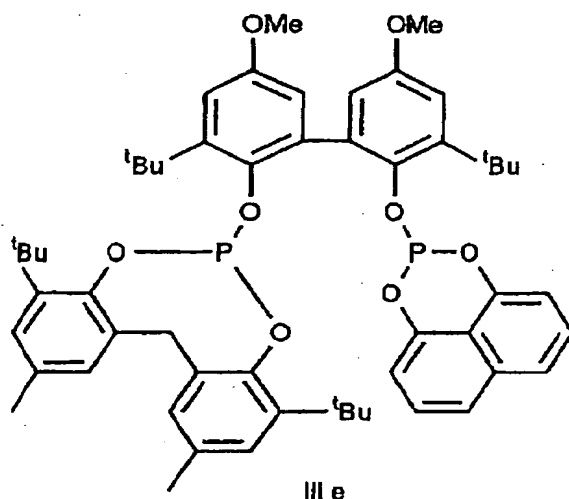
【 0 0 3 5 】
【 化 1 7 】

10

20

30

40



10

【0036】

本発明によるビスホスフィットはリンハロゲン化物とアルコールとの反応により製造することができ、その際、ハロゲン原子はアルコラート基と交換される。

【0037】

a) リン三ハロゲン化物、有利には三塩化リンと、ジオールまたは2モル当量のアルコールとを、モノハロゲンホスフィット（中間生成物A）へと反応させる。

20

【0038】

b) 中間生成物Aからジオール（HO-Q-OH）との反応によりヒドロキシル置換されたホスフィット（中間生成物B）が得られる。

【0039】

c) リン三ハロゲン化物、有利には三塩化リンを、場合により置換された1,8-ジヒドロキシナフタリンと、モノハロゲンホスフィットへと反応させる（C）。

【0040】

d) 中間生成物BとCとの反応から所望のビスホスフィットが得られる。

30

【0041】

一般式IIIによる対称的なビスホスフィットは、成分Cとジオールとの反応によりさらに容易に得ることができる。

【0042】

使用されるジオールおよびその後の生成物はしばしば固体であるので、反応は一般に溶剤中で実施される。溶剤として、ジオールともリン化合物とも反応しない非プロトン性溶剤を使用する。適切な溶剤はたとえばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルまたは芳香族炭化水素、たとえばトルエンである。

【0043】

リンハロゲン化物とアルコールとの反応の際にハロゲン化水素が生じ、これは添加される塩基と結合する。たとえば第三アミン、たとえばトリエチルアミンを使用する。アルコールを反応の前に、たとえば水素化ナトリウムまたはブチルリチウムとの反応により金属アルコラートへと転化することも可能である。

40

【0044】

この合成経路以外にさらに、本発明によるビスホスフィットリガンドを提供するために他の方法が適切である。これにはたとえばトリス（ジアルキルアミノ）ホスフィン（三塩化リンの代わりとして）を使用することが挙げられる。

【0045】

合成において使用される1,8-ジヒドロキシナフタリン成分は、同様に異なった方法で得られる。たとえば1,8-ジヒドロキシナフタリン自体は1,8-ナフタリンスルホン

50

から、水酸化カリウムとの反応により得られる(Sh. Ann. Chem. 1888、247、356)。さらにクロモトロフ酸(4、5-ジヒドロキシ-2、7-ナフタリンジスルホン酸)の誘導体がエダクトとして提供される。

【0046】

式I、IIおよびIIIの本発明によるビスホスフィットは、元素の周期系の第4、5、6、7もしくは8副族の金属と錯体を製造するために適切な成分である。特に第8副族の金属を用いて、カルボニル化反応またはヒドロホルミル化反応のため、たとえば $C_2 \sim C_{25}$ -オレフィンのヒドロホルミル化のための触媒としてこの錯体を使用することができる。該リガンドは高い加水分解安定性により優れている。特に触媒金属としてロジウムを使用する場合、ヒドロホルミル化反応において高い触媒活性が生じる。その高い分子量に基づいて本発明によるビスホスフィットはわずかな揮発性を有する。従って該化合物は易揮発性反応生成物から容易に分離することができる。これらは通例の有機溶剤中で十分良好に溶解する。

【0047】

本発明の別の対象は、オレフィン、有利には2~25個の炭素原子を有するオレフィンを相応するアルデヒドへとヒドロホルミル化するための方法におけるビスホスフィットもしくはビスホスフィット金属錯体の使用である。

【0048】

触媒活性金属錯体を製造するために、本発明によるビスホスフィットのために有利に使用される金属は、ロジウム、コバルト、白金およびルテニウムである。本発明によるリガンドおよび金属は反応条件下で活性な触媒を形成する。本発明によるリガンドはこの場合、遊離の形で反応混合物に添加することができる。さらに、上記のビスホスフィットリガンドを有する遷移金属錯体を、本来の触媒活性錯体のための前駆物質として使用することも可能である。ヒドロホルミル化プロセスは化学量論的に、またはそれぞれ過剰量の遊離ビスホスフィットリガンドにより実施することができる。

【0049】

さらに種々のリガンドの混合物もまた、本発明によるビスホスフィットもその他の適切なリン含有のリガンドも、遊離のリガンド錯体として存在していてもよい。

【0050】

付加的な、反応混合物中に存在するリガンドとしてホスフィン、ホスフィット、ホスホニットまたはホスフィニットを使用することができる。

【0051】

このようなリガンドの例は次のものである：

ホスフィン：トリフェニルホスフィン、トリス(P-トリル)ホスフィン、トリス(m-トリル)ホスフィン、トリス(o-トリル)-ホスフィン、トリス(P-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(P-ジメチルアミノフェニル)-ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリ(1-ナフチル)ホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリー-n-ブチルホスフィン、トリーセ-ブチルホスフィン。

【0052】

ホスフィット：トリメチルホスフィット、トリエチルホスフィット、トリー-n-プロピルホスフィット、トリー-i-プロピルホスフィット、トリー-n-ブチルホスフィット、トリー-i-ブチルホスフィット、トリーセ-ブチルホスフィット、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフィット、トリフェニルホスフィット、トリス(2、4-ジセ-ブチルフェニル)ホスフィット、トリス(2-セ-ブチル-4-メトキシフェニル)ホスフィット、トリス(2-セ-ブチル-4-メチルフェニル)ホスフィット、トリス(P-クレシル)ホスフィット。さらに、特にEP 155508、US 4668651、US 4748261、US 4769498、US 4774361、US 4835299、US 4885401、US 5059710、US 5113022、US 5179055、US 5260491、US 5264616、US 5288918、US 5360938、EP 471071、

10

20

30

40

50

EP 518241 および WO 97/20795 に記載されているように、立体障害ホスフィトリガンドが適切なリガンドである。

【0053】

ホスホニット：メチルジエトキシホスフィン、フェニルジメトキシホスフィン、フェニルジフェノキシホスフィン、6-フェノキシ-6H-ジベンゾ[c,e][1,2]オキサホスホリンおよびこれらの誘導体、その中で水素原子は完全に、または部分的にアルキル基、アリール基またはハロゲン原子により代えられており、かつリガンドは WO 9843935、JP 09-268152 および DE 19810749 およびドイツ特許出願 DE 19954721 および DE 19954510 に記載されている。

【0054】

通例のホスフィニトリガンドは特に US 5710344、WO 9506627、US 5360938 または JP 07082281 に記載されている。このための例はジフェニル（フェノキシ）-ホスフィンおよびこれらの誘導体であり、その中で水素原子は完全に、または部分的にアルキル基、アリール基またはハロゲン原子により代えられており、ジフェニル（メトキシ）ホスフィン、ジフェニル（エトキシ）ホスフィンなどである。

【0055】

基 V I I I -遷移金属 1 モルあたり、一般に 1~500、有利には 1~200、好ましくは 3~50 モルの本発明によるリガンドを使用する。遊離のリガンドの濃度を一定に維持するために、反応の任意の時点の生成物に新鮮なリガンドを添加することができる。本発明による遷移金属-ビスホスフィトリガンド錯体の触媒はその使用前に合成することができる。しかし通常、触媒活性な錯体は触媒前駆物質および本発明によるビスホスフィトリガンドから反応媒体中、現場で形成される。

【0056】

触媒前駆物質として遷移金属の塩または錯体を使用する。その例はロジウムカルボニル、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、Rh(CO)₂(acac)₂ (acac=アセチルアセトネート)、酢酸ロジウム、オクタン酸ロジウムまたはノナン酸ロジウムである。

【0057】

反応混合物中の金属の濃度は 1 P P m ~ 1000 P P m の範囲、有利には 5 P P m ~ 300 P P m の範囲である。

【0058】

本発明によるビスホスフィトリガンドもしくは相応する金属錯体を用いて実施されるヒドロホルミル化反応は公知の方法により、たとえば J. FALBE, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 第 95 頁以降 (1980) に記載されているように行うことができる。

【0059】

触媒として本発明によるビスホスフィトリガンドもしくはビスホスフィトリガンド金属錯体を用いたヒドロホルミル化法のための反応温度は 40℃~180℃、有利には 75℃~140℃である。ヒドロホルミル化が進行する圧力は合成ガス 1~300 バール、有利には 15~64 バールである。合成ガス中の水素および一酸化炭素のモル比 (H₂/CO) は 10/1~1/10、有利には 1/1~2/1 である。

【0060】

触媒もしくはリガンドは、エグクト（オレフィン）および生成物（アルデヒド、アルコール、プロセス中に形成される高沸点物質）からなるヒドロホルミル化混合物中に均質に溶解している。場合によりさらに溶剤を使用することができる。

【0061】

ヒドロホルミル化のためのエグクトはモノオレフィンまたは 2~25 個の炭素原子を有し、末端もしくは内部に位置する C=C 二重結合を有するモノオレフィンの混合物である。これらは直鎖状、分枝鎖状もしくは環式の構造であってもよく、かつ複数のオレフィン系不飽和基を有していてもよい。その例はプロペン、1-ブテン、cis-2-ブテン、cis-2

10

20

30

40

50

ーブテン、イソブテン、ブタジエン、 C_4 -オレフィンの混合物、1-もしくは2-ペンテン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2、3-メチルブテン-1、1-、2-もしくは3-ヘキセン、フロベンの二量化の際に生じる C_8 -オレフィン混合物（ジフロベン）、1-ヘブテン、ヘブテン、2-もしくは3-メチル-1-ヘキセン、1-オクテン、オクテン、2-メチルヘブテン、3-メチルヘブテン、5-メチルヘブテン-2、6-メチルヘブテン-2、2-エチルヘキセン-1、ブテンの二量化の際に生じる異性体 C_8 -オレフィン混合物（ジブテン）、1-ノネン、ノネン、2-もしくは3-メチルオクテン、フロベンの三量化の際に生じる C_9 -オレフィン混合物（トリフロベン）、デセン、2-エチル-1-オクテン、ドデセン、フロベンの三量化の際またはブテンの三量化の際に生じる C_{12} -オレフィン混合物（テトラフロベンまたはトリブテン）、テトラデセン、ヘキサデセン、ブテンの四量化の際に生じる C_{16} -オレフィン混合物（テトラブテン）ならびに異なった炭素数（有利には2~4）を有するオレフィンのコオリゴマー化により製造されるオレフィン混合物、場合により同じか、または類似の炭素数を有するフラクションに蒸留によって分離したもの。同様にフィッシャー・トロアシュの合成により生じるオレフィンまたはオレフィン混合物、ならびにエテンのオリゴマー化により得られるか、またはメタセシス反応もしくはテロメル化反応により得られるオレフィンを使用することができる。

【0062】

有利なエダクトはフロベン、1-ブテン、2-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ブテンの二量体および三量体（ジブテン、ジ- n -ブテン、ジ-イソブテン、トリブテン）および一般に α -オレフィンである。

【0063】

ヒドロホルミル化は連続的にもしくは不連続的に実施することができる。工業的な実施の例は、容器、泡鐘塔、ジェットノズル反応器（*strahlindusenreaktor*）、管型反応器またはループ型反応器であり、これらは一部、カスケード状であるが、および/または装備品を有していてもよい。

【0064】

反応は一貫して行うことも、複数の段階で行うこともできる。生じるアルデヒド化合物および触媒の分離は従来の方法、たとえば精留により行うことができる。技術的にはこれはたとえば蒸留により、流下薄膜型蒸発器により、または薄膜蒸発器により行うことができる。これは特に高沸点溶剤中に溶解している触媒を低沸点の生成物から分離する場合に該当する。分離した触媒溶液はさらなるヒドロホルミル化のために使用することができる。低級オレフィン（たとえばフロベン、ブテン、ペンテン）を使用する場合、気相を介して生成物を反応器から搬出することもまた可能である。

【0065】

以下の実施例は本発明を説明するが、しかし特許請求の範囲から生じるその適用範囲を限定すべきものではない。

【0066】

実施例

全ての調製物は標準揺動技術（*Standard-Schlenk-Technik*）により保護ガス下で実施した。溶剤は使用前に適切な乾燥剤を用いて乾燥させた。

【0067】

例1

リガンドIIIIaの合成

前駆物質として使用したヒドロキシホスフィット（CAN 108609-96-7）をUS4885401により合成した。

【0068】

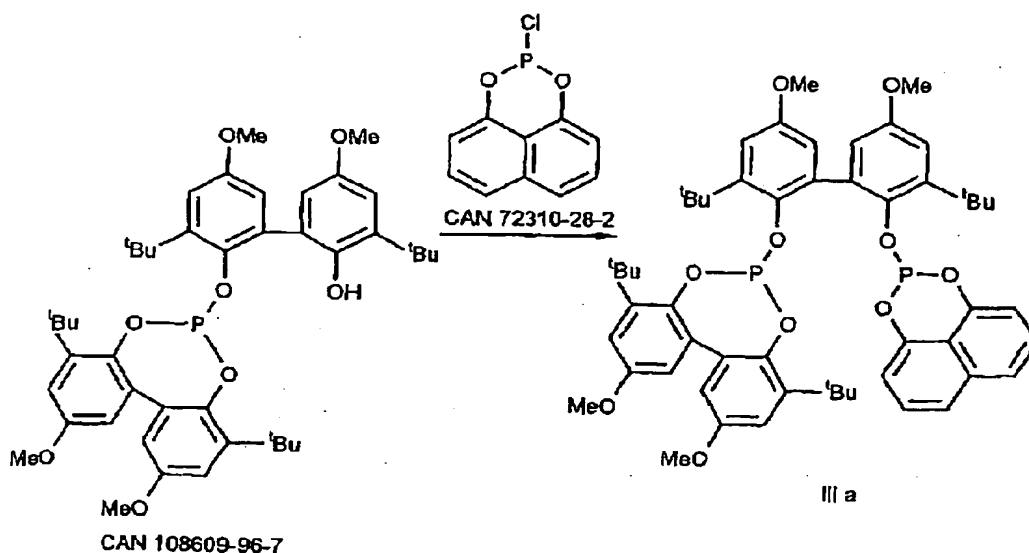
【化18】

10

20

30

40



10

【0069】

ホスフィット (CAN 108609-96-7) 25.69g (34.5ミリモル) およびトリエチルアミン 8.1g を攪拌下にトルエン 100ml 中に溶解した。この溶液を徐々に 40℃ でトルエン 100ml 中のクロロホスフィット (CAN 72310-28-2) 8.0g (35.6ミリモル) の溶液に滴加した。添加が終了した後、室温まで昇温させ、かつ次いで該混合物を 60℃ で 3 時間加熱した。室温に冷却後、生じる固体を別し、かつ廃棄した。溶剤を真空下で除去し、残留物をヘキサン 200ml と共に洗った。その際に生じる固体を単離し、アセトニトリルで洗浄し、かつ真空下で乾燥させた。収率 20.2g (63%)。

20

【0070】

^1H NMR (C_7D_8) $\delta = 7.2 \sim 6.2$ (14H, Ar-H), $3.5 \sim 3.0$ (12H, OMe), $1.4 \sim 0.9$ (36H, ^tBu)

^{31}P (^1H) NMR (C_7D_8) $\delta = 134.108$ PPM.

30

【0071】

例 2

リガンド Ia の合成

3,3'-ジメチル-2,2'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメトキシビフェニル 9.50g (26.5ミリモル) をトリエチルアミン 12.50g と共にトルエン 110ml 中に溶解した。この溶液に 1 時間以内にクロロホスフィット成分 (CAN 72310-28-2) 11.96g (53.3ミリモル) をトルエン 100ml 中に溶解して添加した。添加の終了後、該溶液をさらに 3 時間攪拌し、析出沈澱するトリエチルアンモニウムクロリドを別し、かつ溶液を濃縮乾固した。アセトニトリルから再結晶後、ビスホスフィット Ia (収率 49%) が得られた。

40

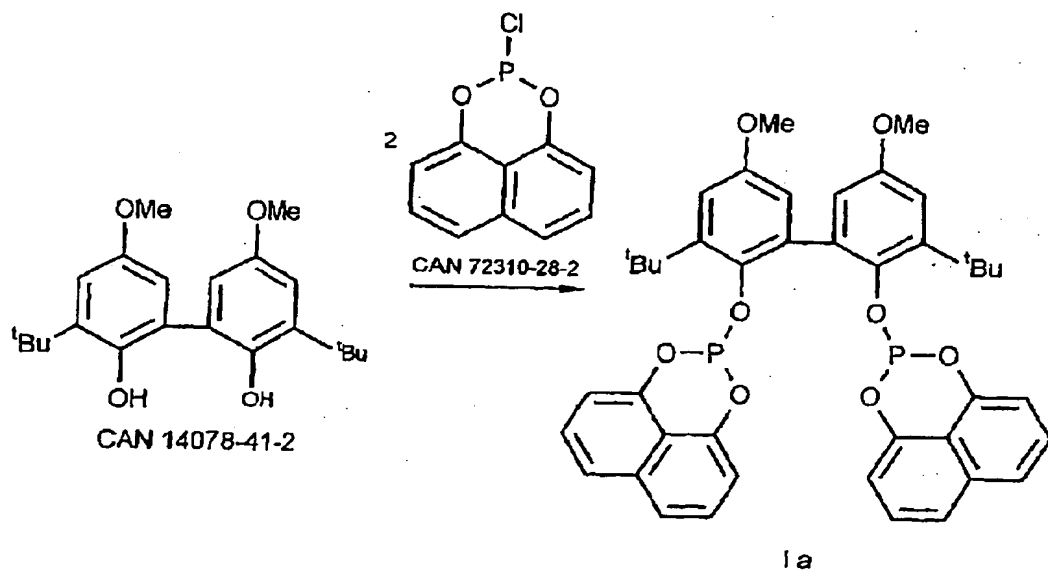
【0072】

^1H NMR (C_7D_8) $\delta = 7.2 \sim 6.4$ (16H, Ar-H), $3.9 \sim 3.7$ (6H, OMe), 1.15 (18H, ^tBu)

^{31}P NMR (C_7D_8) $\delta = 105.9$ PPM.

【0073】

【化 19】



10

【0074】

例 3

1-オクテンのヒドロホルミル化

試験を、内部温度計および反応中に試料を取り出すための毛管を備えた3.00 mlの実験室用オートクレーブ（Bertholf社）中で実施した。オレフィンおよび溶剤の一部をオートクレーブ中に装入し、Rh-前駆物質およびリガンドからなる触媒を、溶剤の残りに溶解して、反応の開始のために圧力ピュレット（Druckbräutete）から添加した。Rh-前駆物質として全てのオートクレーブ試験においてノナン酸ロジウムを使用した。

20

【0075】

このタイプのオートクレーブ中でトルエン100g中の1-オクテン60gをヒドロホルミル化した。結果は以下の表にまとめられている。

【0076】

【表1】

30

例番号	B3-1	B3-2	B3-3	B3-4
リガンド番号	3.a	3.a	3.a	3.a
温度 [°C]	100	100	100	100
L/Rh [モル/モル]	5	4	5	8
合成ガス圧[バール]	20	20	50	20
Rh濃度 [ppm]	41	41	43	44
オレフィン反応率	91.5	92.3	94.7	93.2
アルデヒド分析				
ノナナール	81.9	85.1	81.5	84.4
2-メチルオクタナール	15.8	13.5	17.2	13.8
3-エチルヘプタナール	2.0	1.3	1.3	1.5
4-プロピルヘキサナール	0.3	0.1	0.0	0.3

40

【0077】

例 4

50

オクテンの混合物のヒドロホルミル化

例 3 に記載されているオートクレーブ中で、トルエン 100 g 中に溶解したオクテンからなる混合物（1-オクテン 3.1%、2-オクテン 49.0%、3-オクテン 33.0%、4-オクテン 14.9%）60 g をヒドロホルミル化した。反応を試料採取により追跡し、反応時間 8 時間後の結果が次の表にまとめられている。

【0078】

【表 2】

例番号	B4-1	B4-2
リガンド番号	3.a	3.a
温度 [°C]	130	130
L/Rh [モル/モル]	5	5
合成ガス圧 [バール]	20	50
Rh 濃度 [ppm]	100	100
オレフィン反応率	97.1%	98.0
アルデヒド分析		
ノナナール	57.6	36.8

10

20

【0079】

【表 3】

例番号	B4-1	B4-2
2-メチルオクタナール	27.3	36.2
3-エチルヘプタナール	8.0	13.6
4-プロピルヘキサナール	7.1	13.4

30

【0080】

例 5

プロペンのヒドロホルミル化

例 3 に記載のオートクレーブ中でトルエン 150 g 中に溶解したプロペン 30 g をヒドロホルミル化した。反応を試料採取により追跡し、反応時間 5 時間後の結果が次の表にまとめられている。

【0081】

【表 4】

40

例番号	B5-1
リガンド番号	3.a
温度 [°C]	80
L/Rh [モル/モル]	2.5
合成ガス圧[バール]	20
Rh 濃度 [ppm]	41
オレフィン反応率	98%
アルデヒド分析	
ブタナール	70.5
2-メチルプロパナール	29.5

10

【0082】

例 6

プテンのヒドロホルミル化

例 3 に記載のオートクレーブ中で、トルエン 100 g 中に溶解したプテン 10 g をヒドロホルミル化した。反応を試料採取により追跡し、反応時間 5 時間後の結果が次の表にまとめられている。

20

【0083】

【表 5】

例番号	B6-1	B6-2	B6-3
リガンド番号	3.a	3.a	3.b
オレフィン	1-ブテン	t2-ブテン	c2-ブテン
温度 [°C]	80	80	80
L/Rh [モル/モル]	2.5	2.5	2.5
合成ガス圧[バール]	20	20	20
Rh 濃度 [ppm]	60	60	60
オレフィン反応率	95.3%	44.4%	68.0%
アルデヒド分析			
ペンタナール	83.8	24.6	25.8
2-メチルブタナール	16.2	75.4	74.2

30

40

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Januar 2002 (03.01.2002)

PCT

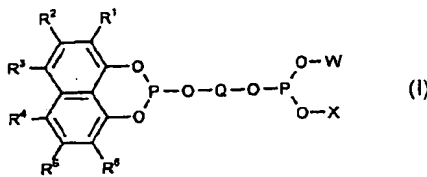
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/00670 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C07F 9/4574, (71) Anmelder (für alle Bezeichnungszustände mit Ausnahme von US): OKENO OLEFINCHETATE GABEII [DE/DE]; Paul-Baumgarten-Strasse 1, 45771 Marl (DE).
- (11) Internationales Akkuzzeichen: PCT/EP01/00988
- (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juni 2001 (20.06.2001)
- (25) Erfindungsart: Deutsch
- (26) Veröffentlichungsart: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 31 493.7 28. Juni 2000 (28.06.2000) DE
- (72) Erfinder: mit
- (73) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖTTGER, Dirk [DE/DE]; Westerböher Weg 67, 45657 Rocklinghausen (DE); KADYROW, Renat [RU/DE]; St. Georgstrasse 40, 18055 Rostock (DE); BÖRNER, Armin [DE/DE]; Im Winkel 40, 18059 Rostock (DE); SELENTE, Detlef [DE/DE]; Andernacher Strasse 2, 10318 Berlin (DE); HESS, Dieter [DE/DE]; Paul-Schneider-Strasse 16, 45770 Marl (DE).

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: BISPHOSPHITE COMPOUNDS, THE METAL COMPLEXES THEREOF AND THE USE OF SAID COMPOUNDS AND COMPLEXES IN OLEFIN HYDROFORMYLATION

(54) Bezeichnung: BISPHOSPHITVERBINDUNGEN, DEREN METALLKOMPLEXE UND VERWENDUNG DER VERBINDUNGEN UND KOMPLEXE IN DER OLEFINHYDROFORMYLIERUNG



each other, R¹, R², R³ represent H, a substituted or unsubstituted, aliphatic or aromatic hydrocarbon group with 1 to 25 carbon atoms, which are the same or different, M represents an alkali metal, alkaline earth metal, ammonium, phosphonium ion, Q represents a bivalent, aliphatic, alicyclic, heterocyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon group with 1 to 50 carbon atoms, W, X represent aliphatic, alicyclic, aliphatic-aromatic, heterocyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon groups with 1 to 50 carbon atoms, which are the same or different or which are covalently linked with each other. The invention further relates to the metal complexes of said bisphosphites and to the use thereof in hydroformylation reactions.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Bisphosphite der allgemeinen Formel (I) mit R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ = H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR¹, -COR¹, -CO₂R¹, -CO₂M, -SR¹, -SO₂R¹, -SOR¹, -SO₂R¹, -SO₂M, -SO₂NR¹, -NR¹R², -N=C(R¹)R², -NH₂, wobei R¹ bis R⁶ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können, R¹, R² = H, substituerter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung, M = Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium, Phosphonium, Q = zweiwertiger, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische,

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

WO 02/00670 A1



(74) Gesamter Vertreter: OXENO OLEFINCHEMIE
 GMBH: Intellectual Property Management. Patente -
 Marken, Box 1042/PB 15, 45764 Maa (DE).

TMO, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
 ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
 OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
 MR, NE, SN, TD, TG).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AU, AL, AM, AJ,
 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
 CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
 HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
 LJ, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
 MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
 TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbereich
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
 Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
 eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
 OM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
 europäisches Patent (AM, AZ, BY, KU, KZ, MD, RU, TJ,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
 Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
 Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
 der PCT-Gazette verwiesen.

aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder
 kovalent miteinander verknüpft sein können. Weiterhin betrifft die Erfindung Metallkomplexe dieser Bisphosphate und deren Ver-
 wendung in Hydrokatalysatorsystemen.

WO 02/06670

PCT/EP01/06968

1

BISPHOSPHITVERBINDUNGEN, DEREN METALLKOMPLEXE UND VERWENDUNG DER
VERBINDUNGEN UND KOMPLEXE IN DER OLEFINHYDROFORMYLIERUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft Bisphosphite und deren Metallkomplexe, die
5 Herstellung, sowie die Verwendung der Bisphosphite als Ligand in katalytischen
Reaktionen.

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in
Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als
10 Hydroformylierung (Oxierung) bekannt. Als Katalysatoren in diesen Reaktionen
werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des
Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Rhodium und
Kobaltverbindungen. Die Hydroformylierung mit Rhodiumverbindungen bietet im
Vergleich zur Katalyse mit Kobalt in der Regel den Vorteil höherer Selektivität und ist
15 damit meistens wirtschaftlicher. Bei der durch Rhodium katalysierten
Hydroformylierung werden zumeist Komplexe eingesetzt, die aus Rhodium und
bevorzugt aus trivalenten Phosphorverbindungen als Liganden bestehen. Bekannte
Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine,
Phosphite und Phosphonite. Eine gute Übersicht über den Stand der
20 Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILL, W. A. HERRMANN,
„Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds“, Vol. 1&2, VCH,
Weinheim, New York, 1996.

25 Jedes Katalysatorsystem (Kobalt oder Rhodium) hat seine spezifischen Vorzüge. Je
nach Einsatzstoff und Zielprodukt kommen daher unterschiedliche
Katalysatorsysteme zum Einsatz, wie folgende Beispiele zeigen. Arbeitet man mit
Rhodium und Triphenylphosphin, lassen sich α -Olefine bei niedrigeren Drücken
hydroformylieren. Als Phosphor-haltiger Ligand wird in der Regel Triphenylphosphin
30 im Überschuss verwendet, wobei ein hohes Ligand/Rhodium-Verhältnis erforderlich
ist, um die Selektivität der Reaktion zum kommerziell erwünschten n-Aldehydprodukt
zu erhöhen.

Die Patente US 4 694 109 und US 4 879 416 beschreiben Bisphosphinliganden und ihren Einsatz in der Hydroformylierung von Olefinen bei niedrigen Synthesegasdrücken. Besonders bei der Hydroformylierung von Propen werden mit Liganden dieses Typs hohe Aktivitäten und hohe *n/i*-Selektivitäten erreicht. In WO 95/30680 werden zweizählige Phosphinliganden und ihr Einsatz in der Katalyse, unter anderem auch in Hydroformylierungsreaktionen, offen gelegt. Ferrocenverbundene Bisphosphine werden beispielsweise in den Patentschriften US 4 169 861, US 4 201 714 und US 4 193 943 als Liganden für Hydroformylierungen beschrieben.

10

Der Nachteil von zweizähligen Phosphinliganden ist ein relativ hoher Aufwand, der zu ihrer Darstellung notwendig ist. Daher ist es oftmals nicht rentabel, solche Systeme in technischen Prozessen einzusetzen.

15

Rhodium-Monophosphit-Komplexe sind geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung von verzweigten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, jedoch ist die Selektivität für endständig oxierte Verbindungen gering. Aus EP 0 155 508 ist die Verwendung von bisarylensubstituierten Monophosphiten bei der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von sterisch gehinderten Olefinen, z. B. Isobuten bekannt.

20

Rhodium-Bisphosphit-Komplexe katalysieren die Hydroformylierung von linearen Olefinen mit end- und innenständigen Doppelbindungen, wobei überwiegend endständig hydroformylierte Produkte entstehen, dagegen werden verzweigte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen nur im geringen Maße umgesetzt. Diese Phosphite ergeben bei ihrer Koordination an ein Übergangsmetallzentrum Katalysatoren von gesteigerter Aktivität, doch ist das Standzeitverhalten dieser Katalysatorsysteme, unter anderem wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Phosphitliganden, unbefriedigend. Durch den Einsatz von substituierten Bisaryldiolen als Edukte für die Phosphitliganden, wie in EP 0 214 622 oder EP 0 472 071 beschrieben, konnten erhebliche Verbesserungen erreicht werden.

25

30

WO 02/06670

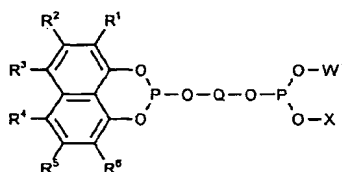
PCT/EP01/06968

3

Der Literatur zufolge sind die Rhodiumkomplexe dieser Liganden äußerst aktive Hydroformylierungskatalysatoren für α -Olefine. In den Patenten US 4 668 651, US 4 748 261 und US 4 885 401 werden Polyphosphitliganden beschrieben, mit denen α -Olefine, aber auch 2-Buten mit hoher Selektivität zu den terminal oxidierten Produkten umgesetzt werden können. Zweizählige Liganden dieses Typs wurden auch zur Hydroformylierung von Butadien eingesetzt (US 5 312 996).

Oggleich die genannten Bisphosphite sehr gute Komplexliganden für Rhodium-Hydroformylierungskatalysatoren sind, ist es wünschenswert, deren Wirksamkeit und Hydrolysebeständigkeit noch weiter zu verbessern.

Es wurde gefunden, dass Bisphosphite mit den allgemeinen Struktur I



15

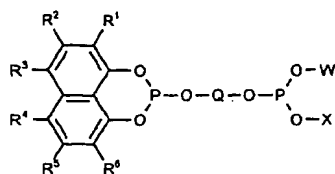
einfach hergestellt werden können und als Liganden bei Metall-katalysierten Reaktionen geeignet sind.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Bisphosphite der allgemeinen Formel I

WO 02/06670

PCT/EP01/06968

4



mit

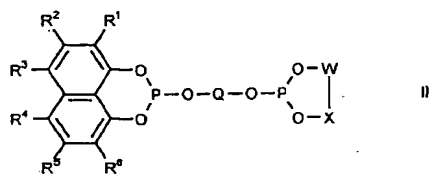
- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer,
 5 heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^7$, $-COR^7$, $-CO_2R^7$, $-CO_2M$, $-SR^7$, $-SO_2R^7$, $-SOR^7$, $-SO_3R^7$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^7R^8$, NR^7R^8 , $N=CR^7R^8$, NH_2 , wobei R^1 bis R^6 eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,
 10 $R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,
 $M =$ Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion
 $Q =$ zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer,
 15 heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
 $W, X =$ aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder
 20 unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

Spezielle Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Bisphosphite betreffen Bisphosphite der Formeln II und III

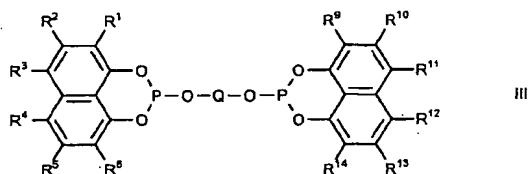
WO 02/06670

PCT/EP01/06968

5



und



5

wobei W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeuten, X und W gleich oder unterschiedlich oder kovalent mit einander verknüpft sein können

10 und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und Q die bereits genannten Bedeutungen besitzen.

R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ stehen für H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl,
 15 Br, I, -OR¹⁵, -COR¹⁵, -CO₂R¹⁵, -CO₂M, -SR¹⁵, -SO₂R¹⁵, -SOR¹⁵, -SO₃R¹⁵, -SO₃M, -SO₂NR¹⁵R¹⁶, NR¹⁵R¹⁶, N=CR¹⁵R¹⁶, NH₂, wobei R⁹ bis R¹⁴ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können.

20 M steht für ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, oder Phosphoniumion.

R^{15} und R^{16} können gleich oder unterschiedlich sein und jeweils für H, substituierte oder unsubstituierte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung stehen.

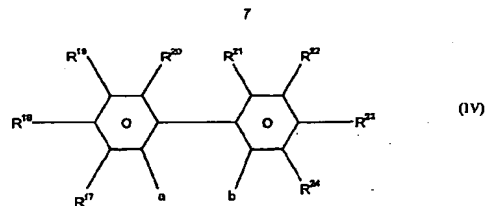
- 5 Beispiele für Q sind bivalente Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatisch oder aliphatisch-aromatisch sein können. Gegebenenfalls vorhandene Ringsysteme können ihrerseits mit den oben genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In offenkettigen Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen
10 durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^7 und/oder NH und/oder eine oder mehrere CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

- Bevorzugt steht Q für bivalente Reste, die aromatische Gruppen enthalten. Q kann beispielsweise ein Phenylenrest, Naphthylrest, ein zweiwertiger Bisarylenrest oder
15 ein bivalenter Rest eines Diphenylethers sein. Weiterhin kann Q die allgemeine Struktur -Ar-Z-Ar- haben. Darin bedeutet Ar einen einringigen oder mehrringigen bivalenten aromatischen Rest. Z steht entweder für eine direkte Bindung oder für eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe $-CR^7R^8-$, wobei R^7 und R^8 für Wasserstoff und/oder aliphatische und/oder aromatische Reste mit 1 bis 25
20 Kohlenstoffatomen stehen und die darüber hinaus Heteroatome enthalten können. Weiterhin können die Reste R^7 und R^8 zu einem oder mehreren Ringen verknüpft sein, d. h. eine kovalente Bindung aufweisen.

- Von den Bisphosphiten nach den allgemeinen Formeln I, II und III sind diejenigen
25 besonders bevorzugt, bei denen der Rest Q für einen Kohlenwasserstoffrest (Bisarylenrest) nach der allgemeinen Formel IV steht

WO 02/00670

PCT/EP01/06968



mit

5 $R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SO_2M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein

10 können,

$R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$M = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion,}$

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dieses Substituenten im

15 Strukturelement O-Q-O in den Verbindungen der Formeln I, II und III stehen.

Beispiele für W und X sind Kohlenwasserstoffreste, die aliphatisch, alicyclisch, aliphatisch-alicyclisch, heterocyclisch, aliphatisch-heterocyclisch, aromatische oder aliphatisch-aromatisch sein können. In den Resten vorhandene Ringsysteme können

20 ihrerseits mit den genannten Kohlenwasserstoffresten substituiert sein. In offenkettigen Strukturelementen können eine oder mehrere Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel und/oder NR^7 und/oder NH ersetzt sein und/oder eine oder mehrere CH-Gruppen durch Stickstoff ersetzt sein.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Bisphosphitmetallkomplexe, enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der

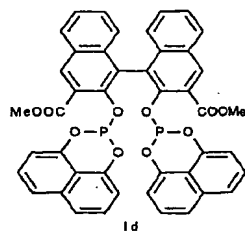
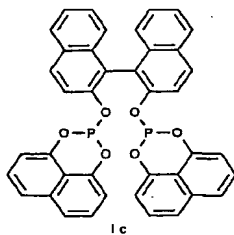
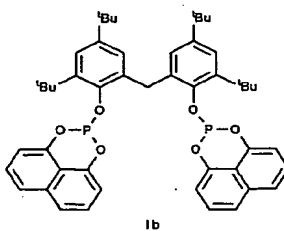
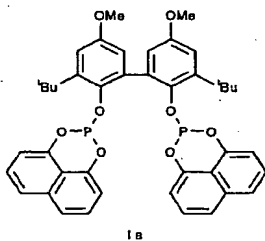
WO 02/06670

PCT/EP01/06968

8

Elemente und ein oder mehrere Bisphosphite der Formeln I, II oder III. Die Substituenten (R^1 - R^4 , Q, X, W) dieser Bisphosphite besitzen die bereits genannten Bedeutungen.

- 5 Im Folgenden werden repräsentative Beispiele von Liganden nach den allgemeinen Formeln I, II, III im Sinne dieser Erfindung dargestellt, ohne den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung zu beschränken.

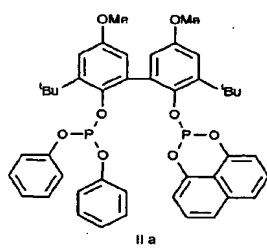
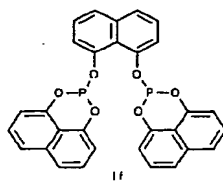
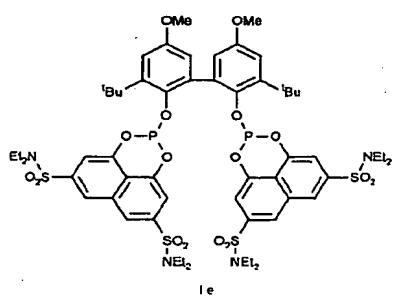


10

WO 02/00670

PCT/EP01/06968

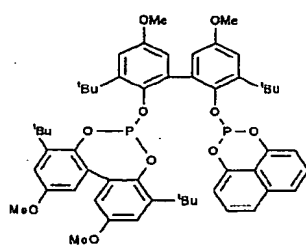
9



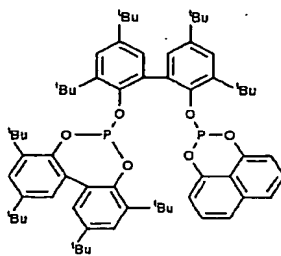
WO 02/00670

PCT/EP01/06968

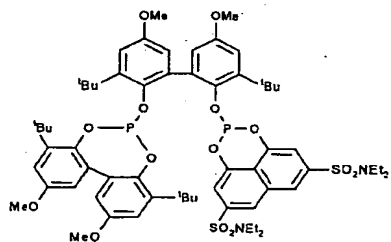
10



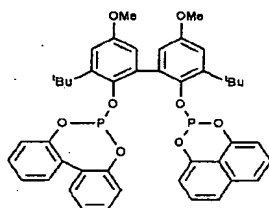
III a



III b



III c

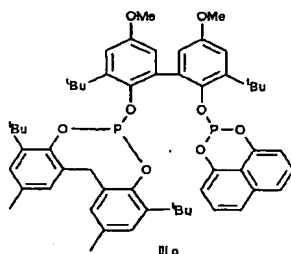


III d

WO 02/06670

PCT/EP01/06668

11



Die erfindungsgemäßen Bisphosphite können durch Reaktionen von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen, bei denen Halogenatome gegen 5 Alkoholatgruppen ausgetauscht werden, hergestellt werden:

- a) Ein Phosphortrihalogenid, vorzugsweise Phosphortrichlorid, wird mit einem Diol oder zwei Molaquivalenten Alkohol zu einem Monohalogenphosphit (Zwischenprodukt A) umgesetzt.
- 10 b) Aus dem Zwischenprodukt A wird durch Reaktion mit einem Diol (HO-Q-OH) ein hydroxyl-substituiertes Phosphit erhalten (Zwischenprodukt B).
- c) Ein Phosphortrihalogenid, vorzugsweise Phosphortrichlorid, wird mit ggf. substituierten 1,8-Dihydroxynaphthalin zu einem Monohalogenphosphit umgesetzt (C).
- 15 d) Aus der Reaktion von Zwischenprodukt B mit C wird das gewünschte Bisphosphit erhalten.

Symmetrische Bisphosphite nach der allgemeinen Formel III können noch einfacher durch Reaktion der Komponente C mit einem Diol erhalten werden.

20

Da die eingesetzten Dirole und ihre Folgeprodukte häufig fest sind, werden die Umsetzungen im Allgemeinen in Lösungsmitteln durchgeführt. Als Solventien werden nicht protische Lösungsmittel, die weder mit den Diolen noch mit den

Phosphorverbindungen reagieren, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Tetrahydrofuran, Diethylether oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol.

- 5 Bei der Umsetzung von Phosphorhalogeniden mit Alkoholen entsteht Halogenwasserstoff, der durch zugegebene Basen gebunden wird. Beispielsweise werden tertiäre Amine, wie Triethylamin, eingesetzt. Es ist auch möglich, die Alkohole vor der Reaktion in Metalkoholate zu überführen, zum Beispiel durch Reaktion mit Natriumhydrid oder Butyllithium.

10

Neben diesem Syntheseweg sind noch weitere geeignet, um die erfindungsgemäßen Bisphosphitliganden darzustellen. Dazu zählt zum Beispiel der Einsatz Tris(dialkylamino)phosphinen (als Alternative zum Phosphortrichlorid).

15

Der 1,8-Dihydroxynaphthalinbaustein, der in den Synthesen eingesetzt wird, kann ebenfalls über verschiedenste Wege erhalten werden. So ist zum Beispiel das 1,8-Dihydroxynaphthalin selbst aus dem 1,8-Naphthalinsulfon durch Umsetzung mit Kaliumhydroxid erhältlich (L. Ann. Chem. 1888, 247, 356). Außerdem bieten sich

- 20 Derivate der Chromotropsäure (4,5-Dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure) als Edukte an.

Die erfindungsgemäßen Bisphosphite der Formeln I, II und III sind geeignete Bausteine für die Herstellung von Komplexen mit Metallen der 4., 5., 6., 7. oder 8.

- 25 Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Insbesondere mit Metallen der 8. Nebengruppe können diese Komplexe als Katalysatoren für Carbonylierungsreaktionen oder Hydroformylierungsreaktion verwendet werden, z. B. für die Hydroformylierung von C2-C25-Olefinen. Die Liganden zeichnen sich durch hohe Hydrolysestabilität aus. Besonders bei Einsatz von Rhodium als Katalysatormetall
30 ergeben sich hohe katalytische Aktivitäten in Hydroformylierungsreaktionen. Aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes besitzen die erfindungsgemäßen Bisphosphite eine

geringe Flüchtigkeit. Sie können daher einfach von den leichter flüchtigen Reaktionsprodukten abgetrennt werden. Sie sind in den gängigen organischen Solventien ausreichend gut löslich.

- 5 Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendungen der Bisphosphite bzw. der Bisphosphitmetallkomplexe in Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen, bevorzugt mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen zu den entsprechenden Aldehyden.

- Zur Herstellung der katalytisch aktiven Metallkomplexe sind bevorzugt eingesetzte
10 Metalle für die erfindungsgemäßen Bisphosphite Rhodium, Kobalt, Platin und Ruthenium. Aus den erfindungsgemäßen Liganden und dem Metall bildet sich unter Reaktionsbedingungen der aktive Katalysator. Die erfindungsgemäßen Liganden können dabei in freier Form in die Reaktionsmischung gegeben werden. Es ist weiterhin möglich, einen Übergangsmetallkomplex, der die o. g. Bisphosphitliganden
15 enthält, als Precursor für den eigentlichen katalytisch aktiven Komplex einzusetzen. Der Hydroformylierungsprozess kann stöchiometrisch oder mit jeder überschüssigen Menge an freien Bisphosphitliganden durchgeführt werden.

- Ferner können auch Mischungen verschiedener Liganden – sowohl der
20 erfindungsgemäßen Bisphosphite als auch anderer geeigneter Phosphorhaltiger Liganden – als freie Ligandkomponente vorhanden sein.

Als zusätzliche, im Reaktionsgemisch vorhandene Liganden können Phosphine, Phosphite, Phosphonite oder Phosphinite eingesetzt werden.

25

Beispiele für solche Liganden sind:

- Phosphine: Triphenylphosphin, Tris(p-tolyl)phosphin, Tris(m-tolyl)phosphin, Tris(o-
30 tolyl)phosphin, Tris(p-methoxyphenyl)phosphin, Tris(p-dimethylaminophenyl)-
phosphin, Tricyclohexylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Triethylphosphin, Tri-(1-
naphthyl)phosphin, Tribenzylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-t-butylphosphin.

Phosphite: Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-i-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-i-butylphosphit, Tri-t-butylphosphit, Tris(2-ethylhexyl)phosphit, Triphenylphosphit, Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methoxyphenyl)phosphit, Tris(2-t-butyl-4-methylphenyl)phosphit, Tris(p-kresyl)phosphit. Außerdem sind sterisch gehinderte Phosphitliganden, wie sie unter
5 anderem in EP 155 508, US 4 668 651, US 4 748 261, US 4 769 498, US 4 774 361, US 4 835 299, US 4 885 401, US 5 059 710, US 5 113 022, US 5 179 055, US 5 260 491, US 5 264 616, US 5 288 918, US 5 360 938, EP 472 071, EP 518 241 und WO 97/20795 beschrieben werden, geeignete Liganden.

10

Phosphonite: Methyldiethoxyphosphin, Phenyldimethoxyphosphin, Phenyldiphenoxyphosphin, 6-Phenoxy-6H-dibenz[c,e][1,2]oxaphosphorin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder
15 Halogenatome ersetzt sind und Liganden, die in WO 98 43935, JP 09-268152 und DE 198 10 794 und in den deutschen Patentanmeldungen DE 199 54 721 und DE 199 54 510 beschrieben sind.

Gängige Phosphinitliganden sind unter anderem in US 5 710 344, WO 95 06627, US
20 5 360 938 oder JP 07082281 beschrieben. Beispiele hierfür sind Diphenyl(phenoxy)phosphin und dessen Derivate, in denen die Wasserstoffatome ganz oder teilweise durch Alkyl-, Arylreste oder Halogenatome ersetzt sind, Diphenyl(methoxy)phosphin, Diphenyl(ethoxy)phosphin usw.

25 Im Allgemeinen werden 1 bis 500, vorzugsweise 1 bis 200, bevorzugt 3 bis 50 Mol des erfindungsgemäßen Liganden pro Mol Gruppe-VIII-Übergangsmetall eingesetzt. Frischer Ligand kann zu jedem Zeitprodukt der Reaktion zugesetzt werden, um die Konzentration an freiem Liganden konstant zu halten. Die erfindungsgemäßen Übergangsmetall-Bisphosphitkomplex-Katalysatoren können vor ihrem Einsatz
30 synthetisiert werden. In der Regel werden aber die katalytisch aktiven Komplexe aus einem Katalysatorvorläufer und dem erfindungsgemäßen Bisphosphitliganden in situ im Reaktionsmedium gebildet.

Als Katalysatorvorläufer kommen Salze oder Komplexe der Übergangsmetalle zum Einsatz. Beispiele sind Rhodiumcarbonyl, Rhodiumnitrat, Rhodiumchlorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat), Rhodiumacetat, Rhodiumoctanoat oder Rhodiumnonanoat.

5

Die Konzentration des Metalls im Reaktionsgemisch liegt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, vorzugsweise im Bereich von 5 ppm bis 300 ppm.

Die mit den erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. den entsprechenden
10 Metallkomplexen durchgeführte Hydroformylierungsreaktion erfolgt nach bekannten Vorschriften, wie z. B. in J. FALBE, „New Syntheses with Carbon Monoxide“, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff., (1980) beschrieben.

Die Reaktionstemperaturen für ein Hydroformylierungsverfahren mit den
15 erfindungsgemäßen Bisphosphiten bzw. Bisphosphitmetallkomplexen als Katalysator liegen zwischen 40 °C und 180 °C, vorzugsweise zwischen 75 °C und 140 °C. Die Drücke, unter denen die Hydroformylierung abläuft, betragen 1-300 bar Synthesegas, vorzugsweise 15-64 bar. Das Molverhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid (H_2/CO) im Synthesegas beträgt 10/1 bis 1/10, bevorzugt 1/1 bis 2/1.

20

Der Katalysator bzw. der Ligand ist homogen im Hydroformylierungsgemisch, bestehend aus Edukt (Olefin) und Produkten (Aldehyden, Alkoholen, im Prozess gebildete Hochsieder), gelöst. Optional kann zusätzlich ein Lösungsmittel verwendet werden.

25

Die Edukte für die Hydroformylierung sind Monoolefine oder Gemische von Monoolefinen mit 2 bis 25 Kohlenstoffatomen mit end- oder innenständiger C-C-Doppelbindung. Sie können geradkettig, verzweigt oder von cyclischer Struktur sein und auch mehrere olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Beispiele sind Propen,
30 1-Buten, c-2-Buten, t-2-Buten, Isobuten, Butadien, Mischungen der C4-Olefine, 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 3-Methylbuten-1, 1-, 2- oder 3-Hexen, das bei der Dimerisierung von Propen anfallende C6-Olefinmisch

(Dipropen), 1-Hepten, Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, Octene, 2-Methylheptene, 3-Methylheptene, 5-Methylhepten-2, 6-Methylhepten-2, 2-Ethylhexen-1, das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende isomere C8-Olefinmisch (Dibuten), 1-Nonen, Nonene, 2- oder 3-Methyloctene, das bei der Trimerisierung von Propen anfallende C9-Olefinmisch (Tripropen), Decene, 2-Ethyl-1-octen, Dodecene, das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende C12-Olefinmisch (Tetrapropen oder Tributen), Tetradece, Hexadecene, bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende C16-Olefinmisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefinmische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher C-Zahl. Ebenfalls können Olefine oder Olefinmische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt werden, eingesetzt werden, sowie Olefine, die durch Oligomerisierung von Ethen erhalten werden oder die über Methathesereaktionen oder Telomerisationsreaktion zugänglich sind.

Bevorzugte Edukte sind Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Dimere und Trimere des Butens (Dibuten, Di-n-buten, Di-iso-buten, Tributen) und allgemein α -Olefine.

Die Hydroformlierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispiele für technische Ausführungen sind Rührkessel, Blasensäulen, Strahldüsenreaktoren, Rohrreaktoren, oder Schlaufenreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

Die Reaktion kann durchgehend oder in mehreren Stufen erfolgen. Die Trennung der entstandenen Aldehydverbindungen und des Katalysators kann durch eine herkömmliche Methode, wie Fraktionierung, durchgeführt werden. Technisch kann dies beispielsweise über eine Destillation, über einen Fallfilmverdampfer oder einen Dünnschichtverdampfer erfolgen. Die gilt besonders, wenn der Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst von den niedriger siedenden Produkten

abgetrennt wird. Die abgetrennte Katalysatorlösung kann für eine weitere Hydroformylierungen verwendet werden. Bei Einsatz niederer Olefine (z. B. Propen, Buten, Penten) ist auch ein Austrag der Produkte aus dem Reaktor über die Gasphase möglich.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, nicht aber ihren Anwendungsbereich beschränken, der sich aus den Patentansprüchen ergibt.

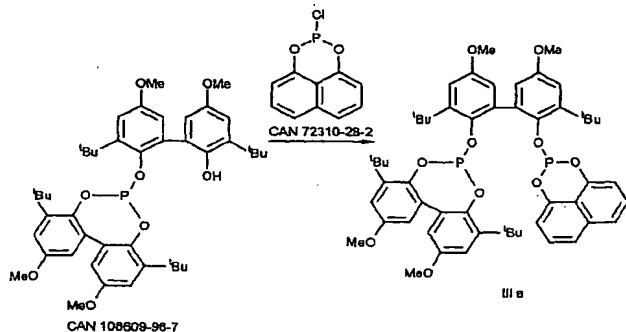
Beispiele

- 10 Alle Präparationen wurden mit Standard-Schlenk-Technik unter Schutzgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet.

Beispiel 1

- 15 Synthese des Liganden III a

Das als Vorstufe eingesetzte Hydroxyphosphit (CAN 108609-96-7) wurde nach US 4 885 401 synthetisiert.



25,69 g (34,5 mmol) des Phosphits (CAN 108609-96-7) und 8,1 g Triethylamin werden unter Rühren in 100 ml Toluol gelöst. Diese Lösung tropft man langsam bei – 40 °C in eine Lösung von 8,0 g (35,6 mmol) des Chlorophosphits (CAN 72310-28-2) in 100 ml Toluol. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt denn die Mischung für 3 Stunden auf 60 °C. Nach dem Abkühlen auf 5 Raumtemperatur wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert und verworfen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 200 ml Pentan gerührt. Der hierbei anfallende Feststoff wird isoliert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20,2 g (63 %).

10

$^1\text{H NMR}$ (C_7D_8) δ = 7,2-6,2 (14 H, Ar-H), 3,5-3,0 (12 H, OMe), 1,4-0,9 (36 H, ^tBu)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (C_7D_8) δ = 134, 108 ppm

Beispiel 2

15 Synthese des Liganden I a

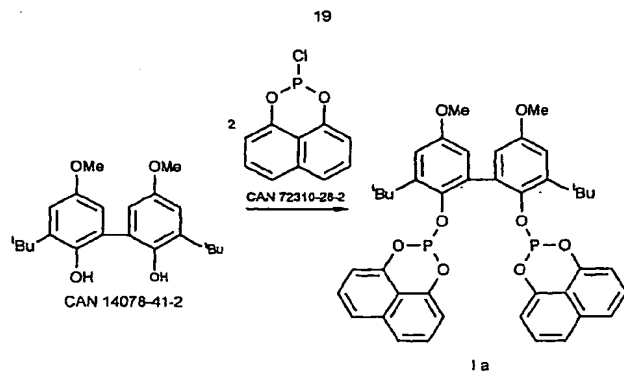
9,50 g (26,5 mmol) 3,3'-DI-*t*-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethoxybiphenyl werden zusammen mit 12,50 g Triethylamin in 110 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von einer Stunde 11,96 g (53,3 mmol) der Chlorophosphitkomponente 20 (CAN 72310-28-2), gelöst in 100 ml Toluol. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 3 Stunden gerührt, das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhält man das Bisphosphit I a (49 % Ausbeute).

25 $^1\text{H NMR}$ (C_7D_8) δ = 7,2-6,4 (16 H, Ar-H), 3,9-3,7 (6 H, OMe), 1,15 (18 H, ^tBu)

^{31}P NMR (C_7D_8) δ = 105,9 ppm

WO 02/00670

PCT/EP01/06968



5

Beispiel 3

Hydroformylierung von 1-Octen

10

Die Versuche wurden in einem 300 ml Laboreautoklaven (Fa. Berghof) durchgeführt, ausgestattet mit Innenthermometer und einer Kapillare zur Entnahme von Proben während der Reaktion. Olefin und ein Teil des Lösungsmittels werden im Autoklav vorgelegt, der Katalysator, bestehend aus Rh-Precursor und Ligand, gelöst im Rest des Lösungsmittels, wird zum Start der Reaktion aus einer Druckbrette zugegeben. Als Rh-Precursor wird in allen Autoklavenversuchen Rhodiumnanooat eingesetzt.

15

In einem Autoklav dieses Typs wurden 60 g 1-Octen in 100 g Toluol hydroformyliert.

20 Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

WO 02/06670

PCT/EP01/06968

20

Beispiel Nr.	B3-1	B3-2	B3-3	B3-4
Ligand No.	3.a	3.a	3.a	3.a
Temperatur [°C]	100	100	100	100
L/Rh [mol/mol]	5	4	5	8
Synthesegasdruck [bar]	20	20	50	20
Konzentration Rh [ppm]	41	41	43	44
Umsatz Olefin	91.5	92.3	94.7	93.2
Analyse Aldehyde				
Nonanal	81.9	85.1	81.5	84.4
2-Methyloctanal	15.8	13.5	17.2	13.8
3-Ethylheptanal	2.0	1.3	1.3	1.5
4-Propylhexanal	0.3	0.1	0.0	0.3

Beispiel 4

Hydroformylierung einer Mischung von Octenen

- 5 In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 60 g einer Mischung aus Octenen (1-Octen 3,1 %, 2-Octen 49,0 %, 3-Octen 33,0 %, 4-Octen 14,9 %), gelöst in 100 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 8 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

10

Beispiel Nr.	B4-1	B4-2
Ligand No.	3.a	3.a
Temperatur [°C]	130	130
L/Rh [mol/mol]	5	5
Synthesegasdruck [bar]	20	50
Konzentration Rh [ppm]	100	100
Umsatz Olefin	97.1%	98.0
Analyse Aldehyde		
Nonanal	57.6	36.8

WO 02/06670

PCT/EP01/06968

21

Beispiel Nr.	B4-1	B4-2
2-Methyloctanal	27.3	36.2
3-Ethylheptanal	8.0	13.6
4-Propylhexanal	7.1	13.4

Beispiel 5

Hydroformylierung von Propen

- In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 30 g Propen, gelöst in 150 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 5 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Beispiel Nr.	B5-1
Ligand No.	3.a
Temperatur [°C]	80
L/Rh [mol/mol]	2.5
Synthesegasdruck [bar]	20
Konzentration Rh [ppm]	41
Umsatz Olefin	98%
Analyse Aldehyde	
Butanal	70.5
2-Methylpropanal	29.5

Beispiel 6

Hydroformylierung von Buten

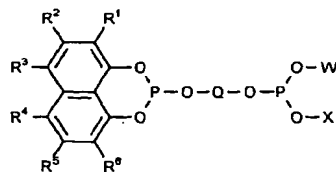
- In dem in Beispiel 3 beschriebenen Autoklav wurden 10 g Buten, gelöst in 100 g Toluol, hydroformyliert. Die Reaktion wurde über Probenahmen verfolgt, die Ergebnisse nach 5 Stunden Reaktionszeit sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

WO 02/00670

PCT/EP01/06968

22

Beispiel Nr.	B6-1	B6-2	B6-3
Ligand No.	3.a	3.a	3.b
Olefin	1-Buten	2-Buten	c2-Buten
Temperatur [°C]	80	80	80
L/Rh (mol/mol)	2.5	2.5	2.5
Synthesegasdruck [bar]	20	20	20
Konzentration Rh [ppm]	60	60	60
Umsatz Olefin	95.3%	44.4%	68.0%
Analyse Aldehyde			
Pentanal	83.8	24.6	25.8
2-Methylbutanal	16.2	75.4	74.2

Patentansprüche:**1. Bisphosphit der Formel I**

5

mit

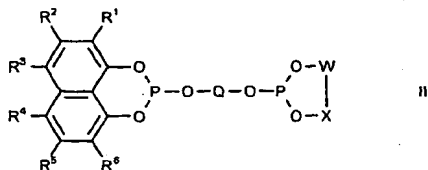
- $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₂R⁷, -SO₂M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wobei R¹ bis R⁶ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,
- $R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

- M = Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion
- Q = zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
- W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

25

2. Bisphosphit gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
 dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische,
 aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische
 Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten
 Verknüpfung gemäß Formel II



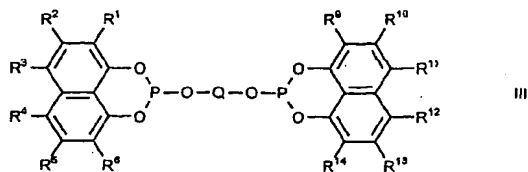
sind und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen
 besitzen.

10

3. Bisphosphit gemäß Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
 dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50
 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel III

15



sind,

mit R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ = H, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-
 alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer,

20

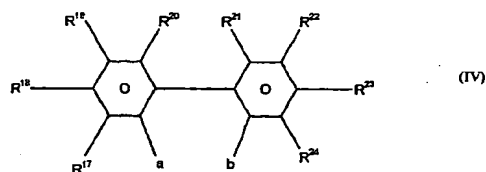
aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{15}$, $-COR^{15}$, $-CO_2R^{15}$, $-CO_2M$, $-SR^{15}$, $-SO_2R^{15}$, $-SOR^{15}$, $-SO_3R^{15}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{15}R^{16}$, $NR^{15}R^{16}$, $N=CR^{15}R^{16}$, NH_2 , wobei R^9 bis R^{14} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

R^{19} , $R^{18} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

$M = \text{Alkalimetall-, Erdaalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion und}$

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

4. Bisphosphit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel IV



mit

R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , $R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_3R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^1 bis R^6 eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

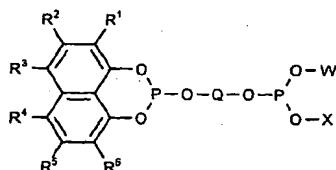
$R^{28}, R^{29} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,

$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion}$

wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

5

5. Bisphosphitmetallkomplex, enthaltend ein Metall der 4., 5., 6., 7. oder 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und ein oder mehrere Bisphosphite der Formel I



10

mit

- 15 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, -OR⁷, -COR⁷, -CO₂R⁷, -CO₂M, -SR⁷, -SO₂R⁷, -SOR⁷, -SO₃R⁷, -SO₃M, -SO₂NR⁷R⁸, NR⁷R⁸, N=CR⁷R⁸, NH₂, wobei R⁷ bis R⁸ eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

- 20 $R^7, R^8 = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder unterschiedlicher Bedeutung,

$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion}$

- 25 $Q = \text{zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,}$

W, X = aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die gleich oder unterschiedlich oder kovalent miteinander verknüpft sein können.

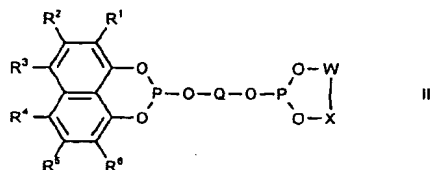
5

6. Bisphosphitmetallkomplex nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aliphatische, alicyclische, aliphatisch-alicyclische, heterocyclische, aliphatisch-heterocyclische, aromatische, aliphatisch-aromatische

10 Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, mit einer kovalenten Verknüpfung gemäß Formel II



sind und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

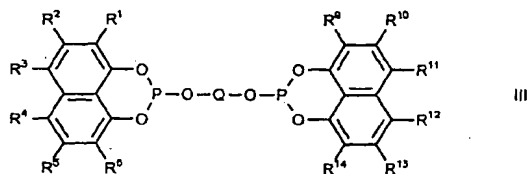
15

7. Bisphosphitmetallkomplex nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass W und X aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 50

20 Kohlenstoffatomen mit kovalenten Verknüpfungen gemäß Formel III:



sind,

mit $R^8, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-
 5 alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer,
 eliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen,
 F, Cl, Br, I, $-OR^{15}$, $-COR^{15}$, $-CO_2R^{15}$, $-CO_2M$, $-SR^{15}$, $-SO_2R^{15}$, $-SOR^{15}$, $-SO_3R^{15}$,
 $-SO_3M$, $-SO_2NR^{15}R^{16}$, $NR^{15}R^{16}$, $N=CR^{15}R^{16}$, NH_2 , wobei R^8 bis R^{14} eine gleiche
 oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft
 10 sein können,

$R^{15}, R^{16} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, mit gleicher oder
 unterschiedlicher Bedeutung,

$M = \text{Alkalimetall-}, \text{Erdalkalimetall-}, \text{Ammonium-}, \text{Phosphoniumion und}$

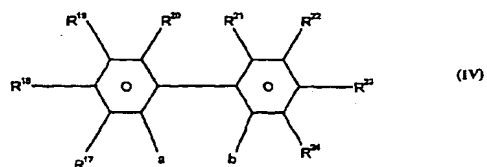
15 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ und Q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen.

8. Bisphosphitmetallkomplex nach einem der Ansprüche 5 bis 7,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass das Q ein Kohlenwasserstoffrest gemäß Formel IV

WO 02/00670

29

PCT/EP01/06968



mit

$R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24} = H$, aliphatischer, alicyclischer, aliphatisch-alicyclischer, heterocyclischer, aliphatisch-heterocyclischer, aromatischer, aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, F, Cl, Br, I, $-OR^{25}$, $-COR^{25}$, $-CO_2R^{25}$, $-CO_2M$, $-SR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SOR^{25}$, $-SO_2R^{25}$, $-SO_3M$, $-SO_2NR^{25}R^{26}$, $NR^{25}R^{26}$, $N=CR^{25}R^{26}$, NH_2 , wobei R^{17} bis R^{24} eine gleiche oder unterschiedliche Bedeutung besitzen und kovalent miteinander verknüpft sein können,

$R^{25}, R^{26} = H$, substituierter oder unsubstituierter, aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen,
 $M = \text{Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphoniumion}$
 wobei die Positionen a und b als Anknüpfungspunkte dienen.

- 15 9. Bisphosphitmetallkomplex nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall Rhodium, Platin, Kobalt oder Ruthenium eingesetzt wird.
- 20 10. Verwendung der Bisphosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.
11. Verwendung der Bisphosphitmetallkomplexe gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen.
- 25 12. Verwendung der Bisphosphite gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 in einem

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Anwesenheit von weiteren phosphorhaltigen Liganden.

13. Verwendung der Bisphosphitmetallkomplexe gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9
5 in einem Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen unter Anwesenheit von weiteren phosphorhaltigen Liganden.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Appl. No. PL 1/EP 01/06968
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F9/6574 C07F9/144 C07F9/143 C07F9/142 C07F9/145		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Outline of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KADYROV R ET AL: "New carbohydrate bisphosphites as chiral ligands" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 9, no. 2, 30 January 1998 (1998-01-30), pages 329-340, XP004131180 ISSN: 0957-4166 Compound 2c; Paragraphs 2.7.3 & 2.8 -/-	1-3, 5-7, 9-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are cited in the conclusion of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document not published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other cited subject (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the priority or novelty underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document number of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 October 2001		Date of mailing of the international search report 14/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 6518, Wiesbaden 2 DE - 65000 Wiesbaden Tel (+49) 710 340-3000, Tx. 31 051 ape nl, Fax (+3 710) 340-3010		Authorized officer Elliott, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (A) 9 (10/02)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l. _ _ _ _ _
 Patent Application No.
 PL1/EP 01/06968

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KONIG T ET AL: "SYNTHESEN UND NMR-SPEKTREN PHOSPHORORGANISCHER ANTIOXIDANTEN UND VERWANDTER VERBINDUNGEN" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, vol. 334, no. 4, 1992, pages 333-349, XP000647405 ISSN: 1436-9966 page 336, Table 1; page 344, Table 2; page 346, Table 3</p>	1-13
A	<p>RUEGER C ET AL: "KINETIK UND MECHANISMUS DER CUMYLHYDROPEROXIDZERSETZUNG DURCH CYCLISCHE PHOSPHITE" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, vol. 326, no. 4, 1984, pages 622-632, XP000646969 ISSN: 0021-8383 Compound III</p>	1-13
A	<p>SCHMETTLICK, KLAUS ET AL: "Reaktionen trivalenten Phosphorverbindungen mit tert-Butoxylradikalen" ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE, vol. 26, no. 10, 1986, pages 360-366, XP001018820 ISSN: 0044-2402 page 361, Compound III</p>	1-13
A	<p>RUZAEVA, M. I. ET AL: "Synthesis and chemical specifics of bicyclopophosphites and bicyclopophosphoramidites derived from anthracene-1,4,9,10-tetraol" RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, vol. 70, no. 9, 2000, pages 1363-1367, XP001029356 ISSN: 1070-3632 the whole document</p>	1-13
A	<p>NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis and investigation of 1,8- and 1,2-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 51, no. 7, 1981, pages 1295-1299, XP001029125 ISSN: 0022-1279 the whole document</p>	1-13

-/--

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l. and Applicant No.
 FC1/EP 01/06968

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis of 1,8-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, 49(10), 2390, vol. 49, no. 10, 1979, page 2109 XP001029122 ISSN: 0022-1279 the whole document	1-13
A	KOENIG, T. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. X. Über die hydroperoxidzersetzende Wirkung von Phosphiten, Phosphoniten und Thiophosphiten" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, vol. 331, no. 6, 1989, pages 913-922, XP001029735 ISSN: 0021-8383 Compound VI	1-13
A	VOROPAI, L. M. ET AL: "2,3-Naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, vol. 55, no. 1, 1985, pages 55-62, XP001029750 ISSN: 0022-1279 page 59 -page 61	1-13
A	RUEGER, C. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. VI. Einfluss cyclischer Phosphite auf die radikalisch initiierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Polymeren" ACTA POLYMERICA, vol. 37, no. 7, 1986, pages 435-438, XP001029738 ISSN: 0323-7648 Compound VI	1-13
A	SCHMETLICK, K. ET AL: "Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters" POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, vol. 16, no. 2, 1986, pages 97-108, XP001029355 ISSN: 0141-3910 Compound VI	1-13
A	EP 0 577 042 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE) 6 January 1994 (1994-01-05) the whole document	1-13

Form PCT/ISA219 (publication of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family membersInternational Application No.
PCT/EP 01/06968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0577042 A	05-01-1994	US 5312996 A	17-05-1994
		AU 4153193 A	06-01-1994
		BR 9302680 A	08-02-1994
		CA 2099339 A1	30-12-1993
		CN 1087078 A	25-05-1994
		EP 0577042 A1	05-01-1994
		JP 2599683 B2	09-04-1997
		JP 6184036 A	05-07-1994

Form PCT/ISAR/2000 (latest revised July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		In Internat. Abkürzungen PL 1/EP 01/06968
A. KLASSEFÜHRUNG DES ANMELDEGEHÖRIGEN GEGENSTANDES IPK 7 C07F9/6574 C07F9/144 C07F9/143 C07F9/142 C07F9/145		
Nach der internationalen Patentklassifizierung (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestgebiete (Dokumente, Systeme und Klassifikationsbereiche) IPK 7 C07F		
Recherchierte Gebiete, die nicht zum Mindestgebiet gehören, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche-Klassifizierung elektronische Datenbanken, die Datenbanken und elektronische Datenbanken CHEM ABS Data, EPO-Internet		
C. ALS WESENTLICH ANGESPROCHENE LITERATUR		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich, einer Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anmerkung
I	KADYROV R ET AL: "New carbohydrate bisphosphites as chiral ligands" TETRAHEDRON: ASYMMETRY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 9, Nr. 2, 30. JUNE 1998 (1998-01-30), Seiten 329-340, XP004131180 ISSN: 0957-4166 Verbindung 2c; Absätze 2.7.3 & 2.8 --/--	1-3, 5-7, 9-11
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu sein <input checked="" type="checkbox"/> Keine Auhang-Publikation		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den eigentlichen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderes Dokument erschienen ist "B" Neues Dokument, das jedoch nicht aus dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "C" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "D" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "E" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "F" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "G" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "H" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "J" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "K" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "M" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "N" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "O" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "P" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "Q" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "R" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "S" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "T" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "U" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "V" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "W" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "X" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "Y" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen "Z" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Publikationsantrag zu unterstützen		
Datum der Abgabe des internationalen Recherchens		Datum des internationalen Recherchens
17. Oktober 2001		14/11/2001
Name und Postanschrift der internationalen Rechercheinstitute Europäisches Patentamt, P.O. Box 16, München 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-78) 340-2200, Fax (+31-78) 340-2201 Fax (+31-78) 340-2202		Geschäftsführer/Direktor Elliott, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Int. Bureau Albrecht Publ./EP 01/06968
C-Portierung ALB WESSENTLICH ANGEZEIGTE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	KONIG T ET AL: "SYNTHESEN UND NMR-SPEKTREN PHOSPHORORGANISCHER ANTIOXIDANTEN UND VERWANDTER VERBINDUNGEN" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMISCHER ZEITUNG, WILEY VCH, WEINHEIM, DE, Bd. 334, Nr. 4, 1992, Seiten 333-349, XP000647405 ISSN: 1436-9966 Seite 336, Tabelle 1; Seite 344, Tabelle 2; Seite 346, Tabelle 3	1-13
A	RUEGER C ET AL: "KINETIK UND MECHANISMUS DER CUMYLHYDROPEROXIDZERSETZUNG DURCH CYCLISCHE PHOSPHITE" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, LEIPZIG, DE, Bd. 326, Nr. 4, 1984, Seiten 622-632, XP000648969 ISSN: 0021-8383 Verbindung III	1-13
A	SCHMETTLICK, KLAUS ET AL: "Reaktionen trivalenter Phosphorverbindungen mit tert-Butoxylradikalen" ZEITSCHRIFT FÜR CHEMIE, Bd. 26, Nr. 10, 1986, Seiten 360-366, XP001018820 ISSN: 0044-2402 Seite 361, Verbindung III	1-13
A	RUZAEVA, M. I. ET AL: "Synthesis and chemical specifics of bicyclic phosphites and bicyclic phosphoranes derived from anthracene-1,4,9,10-tetraol" RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, Bd. 70, Nr. 9, 2000, Seiten 1363-1367, XP001029356 ISSN: 1070-3632 das ganze Dokument	1-13
A	NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis and investigation of 1,8- and 1,2-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 51, Nr. 7, 1981, Seiten 1295-1299, XP001029125 ISSN: 0022-1279 das ganze Dokument	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		in korrektem & standardisiertem Format EP 01/06968
C (Fortsetzung) ALS WESSENTLICH ANGEZEICHNETE UNTERLAGEN		
Klassifizierung	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bsp. Anbruch Nr.
A	NIFANT'EV, E. E. ET AL: "Synthesis of 1,8-naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, 49(10), 2390 Bd. 49, Nr. 10, 1979, Seite 2199 XP001029122 ISSN: 0022-1279 das ganze Dokument	1-13
A	KOENIG, T. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. I. Über die hydroperoxidzersetzende Wirkung von Phosphiten, Phosphoniten und Thiophosphiten" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, Bd. 331, Nr. 6, 1989, Seiten 913-922, XP001029735 ISSN: 0021-8383 Verbindung VI	1-13
A	VOROPAI, L. M. ET AL: "2,3-Naphthylene phosphites" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, Bd. 55, Nr. 1, 1985, Seiten 55-62, XP001029750 ISSN: 0022-1279 Seite 59 -Seite 61	1-13
A	RUEGER, C. ET AL: "Phosphororganische Antioxidanten. VI. Einfluss cyclischer Phosphite auf die radikalisch initiierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Polymeren" ACTA POLYMERICA, Bd. 37, Nr. 7, 1986, Seiten 435-438, XP001029738 ISSN: 0323-7648 Verbindung VI	1-13
A	SCHWETLICK, K. ET AL: "Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters" POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, Bd. 15, Nr. 2, 1986, Seiten 97-108, XP001029355 ISSN: 0141-3910 Verbindung VI	1-13
A	EP 0 577 042 A (UNION CARBIDE COATINGS SERVICE) 5. Januar 1994 (1994-01-05) das ganze Dokument	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Inventar des Anmelders	
Angabe zu Verfahren				PLI/EP 01/06968	
Im Recherchenbericht angegebenes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 0577042	A	05-01-1994	US	5312996 A	17-05-1994
			AU	4153193 A	06-01-1994
			BR	9302680 A	08-02-1994
			CA	2099339 A1	30-12-1993
			CN	1087078 A	25-05-1994
			EP	0577042 A1	05-01-1994
			JP	2599683 B2	09-04-1997
			JP	6184036 A	05-07-1994

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 F 15/00	F
	C 0 7 F 15/06	
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ディルク レットガー
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ヴェスターホルター ヴェーク 67

(72)発明者 レナート カディオフ
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ベヒテンヴァルトシュトラッセ 77

(72)発明者 アルミン ヘルナー
ドイツ連邦共和国 ロストック イム ヴィンケル 40

(72)発明者 デトレフ ゼーレント
ドイツ連邦共和国 ベルリン アンダーナッハー シュトラッセ 2

(72)発明者 ディーター ヘス
ドイツ連邦共和国 マール バウルーシュナイダーシュトラッセ 16

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC45 BA20 BA23 BA24 BA26 BA48 BA81 BB11 BC10
BC11 BC31 BC32 BE20 BE40
4H039 CA62 CL45
4H050 AA01 AA03 AB40

【要約の続き】

った意味を有しており、かつ相互に共有結合していてもよく、 R^7 、 $R^8 = H$ 、同じか、または異なった意味を有する、1～25個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の脂肪族もしくは芳香族の炭化水素基、 $M =$ アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、 $Q = 1 \sim 50$ 個の炭素原子を有する、二価の脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、 W 、 $X = 1 \sim 50$ 個の炭素原子を有する、脂肪族、脂環式、脂肪族-脂環式、ヘテロ環式、脂肪族-ヘテロ環式、芳香族、脂肪族-芳香族の炭化水素基、これらは同じか、または異なっているか、または相互に共有結合していてもよい]のビスホスフィットに関する。本発明はさらに前記のビスホスフィットの金属錯体およびヒドロホルミル化反応におけるその使用に関する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.